

UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE INGENIERÍA DE MINAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**VALIDACIÓN Y ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE UN
MÉTODO ALTERNATIVO PARA EL ANALISIS DE P_2O_5 EN CÍA.
MINERA MISKIMAYO S.R.L.**

**TESIS PARA OPTAR EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO**

KARLA JULISSA TORRES VILCHEZ

**LINEA DE INVESTIGACION:
APROVECHAMIENTO Y GESTION SOSTENIBLES DEL AMBIENTE
Y LOS RECURSOS NATURALES**

PIURA - PERU

2018

UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE INGENIERA DE MINAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**VALIDACIÓN Y ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE UN
MÉTODO ALTERNATIVO PARA EL ANALISIS DE P_2O_5 EN CÍA.
MINERA MISKIMAYO S.R.L**

**LOS SUSCRITOS DECLARAMOS QUE EL PRESENTE TRABAJO
DE TESIS ES ORIGINAL, EN SU FORMA Y CONTENIDO**

BR. KARLA JULISSA TORRES VILCHEZ
EJECUTOR

ING° SUSANA ESTHER MORALES CABEZA M.Sc
ASESOR

ING° WILDER CASTILLO VALVERDE, M.Sc
CO ASESOR

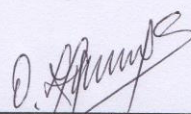
UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE INGENIERÍA DE MINAS
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

**VALIDACIÓN Y ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE UN
MÉTODO ALTERNATIVO PARA EL ANALISIS DE P_2O_5 EN CÍA.
MINERA MISKIMAYO S.R.L.**

JURADO DE LA TESIS



ING° ORLANDO ZAPATA COLOMA MSc.
PRESIDENTE



ING° HERNAN DEDIOS FERNANDEZ
SECRETARIO



ING° ALFREDO FERNANDEZ REYES MSc
VOCAL



UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA
FACULTAD DE INGENIERIA DE MINAS
DECANATO

"AÑO DE LA LUCHA CONTRA LA CORRUPCIÓN Y IMPUNIDAD"

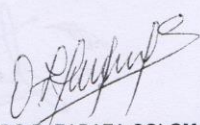
ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

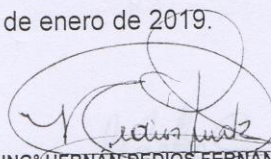
Los Miembros del Jurado Calificador nombrados mediante Resolución N° 1108-CF-18, de fecha diecisiete de diciembre de dos mil dieciocho, que suscriben, reunidos el día jueves diecisiete de enero de dos mil diecinueve, a horas 12:00. m., en el aula del PROMAINA - FIM, para la sustentación de la Tesis titulada "VALIDACIÓN Y ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE UN MÉTODO ALTERNATIVO PARA EL ANÁLISIS DE P_2O_5 EN CÍA. MINERA MISKI MAYO S.R.L.", conducida por la señorita Bachiller en Ingeniería Química TORRES VILCHEZ KARLA JULISSA. Efectuadas las observaciones y dadas las respuestas, la declaran:

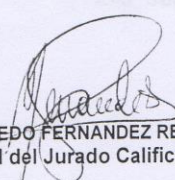
A PROBADA

En consecuencia, queda en condición de ser calificada **APTA** y solicitar al Consejo Universitario de la Universidad Nacional de Piura, le otorgue el **TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERA QUÍMICA**, de conformidad con lo estipulado en las normas legales vigentes de la Universidad Nacional de Piura.

Piura, 17 de enero de 2019.


ING° ORLANDO B. ZAPATA COLOMA M.Sc.
Presidente del jurado calificador


ING° HERNÁN DEDIOS FERNÁNDEZ
Secretario del jurado calificador


ING° ALFREDO FERNÁNDEZ REYES M.Sc.
Vocal del Jurado Calificador

YMN.

“A la memoria del tío que siempre celebró mis logros desde
muy niña... a ti, tío Gilberto”

Karla Julissa.

Agradecimientos

A Dios por su infinito amor de cada día. Con Dios, todo; sin Él, nada.

A Cía. Minera Misky Mayo S.R.L. por la oportunidad de desarrollar mis prácticas y llevar a cabo este trabajo en su laboratorio químico-metalúrgico.

A mi asesora de tesis Ing. Susana Morales Cabeza por su tiempo y dedicación durante el desarrollo de este trabajo.

A mi co-asesor de tesis y asesor de prácticas Ing. Wilder Castillo Valverde, por su tiempo, orientación y dedicación durante toda la ejecución de esta tesis a pesar de su poco tiempo disponible debido a la gran responsabilidad que tiene en el laboratorio.

A todo el personal del área, en el laboratorio metalúrgico a los señores: Ricardo Tume, Eduardo Carmín, Wilmer Ipanaque, Vladimir Pingo, Marco Ancajima, Juan Antón, Juan Torres, Fredy Periche, Roger Chunga, Hernán Bedregal. Y en el laboratorio químico a los señores: Yulver Gómez, Roberto Bayona, Rider Hidalgo, Carlos Álvarez, Hebelú Mendoza, Carmen Atarama, Marlene Eche, Magali Grandez, realmente un especial agradecimiento por su colaboración a pesar de su demanda de trabajo diario. Y a los ingenieros: Gustavo Abad, Ricardo Urbina, Víctor Rosales, Iván Montoya, David Estrada, Rita Luna, Patricia Gonzales y especialmente a Teresa Matos, una gran amiga y quién también colaboró en este proyecto de manera muy especial, gracias. Esta tesis es el resultado de un trabajo en equipo.

A mi familia, mi madre, mi padre y mi hermano, personas incondicionales, siempre confiando en mí y alentándome a seguir adelante. Gracias a ellos soy lo que soy hoy.

A la persona que está conmigo, por su ayuda en los últimos ajustes de este trabajo, y por su confianza depositada en mí.

Y a mi amiga, mi hermana del alma, Yolanda, siempre ayudándome en todo lo que está en sus manos.

Resumen

El presente trabajo de investigación se basó en la validación y estimación de la incertidumbre de un método alternativo en Cía. Minera Miskimayo S.R.L específicamente para el análisis de P_2O_5 por espectrofotometría UV-VIS con la finalidad de comprobar que el método que actualmente se utiliza es el adecuado para el laboratorio a pesar de sus cambios a través del tiempo y así mismo tener la capacidad de emitir resultados con su respectiva incertidumbre.

El proyecto estuvo enmarcado en el tipo de investigación predictivo con un diseño de investigación experimental, puesto que se realizarán una serie de análisis y verificaciones para determinar la confiabilidad de los resultados emitidos, utilizando tanto las ciencias formales (estadística, matemáticas) como las fácticas (química).

Para la validación y el cumplimiento de los objetivos planteados se utilizó las metodologías que encontramos principalmente en la guía EURACHEM (Eurolab 2016) y para el cálculo de incertidumbre, se usó fundamentalmente la guía CG4 EURACHEM/CITAC (Eurolab 2012) y la guía CENAM (2000).

De esta manera se pudo concluir que con la validación el método es el adecuado para el laboratorio, ya que se encontró que cada parámetro cumplía con los criterios de aceptación, así mismo se determinó que la incertidumbre del método es de 0,23%.

Palabras clave: validación, Pentóxido de difósforo, P_2O_5 , incertidumbre, método.

Abstract

The present research work was based on the validation and estimation of the uncertainty of an alternative method in Co. Minera Miskimayo SRL specifically for the analysis of P₂O₅ by UV-VIS spectrophotometry in order to verify that the method currently used is adequate for the laboratory despite its changes over time and also have the ability to emit results with its respective uncertainty.

The project was framed in the type of predictive research with an experimental research design, since a series of analyzes and verifications were carried out to determine the reliability of the results issued, using both the formal sciences (statistics, mathematics) and the factual sciences (chemistry).

For the validation and the fulfillment of the proposed objectives, we used the methodologies that we found mainly in the EURACHEM guide (Eurolab 2016) and for the calculation of uncertainty, the CG4 EURACHEM / CITAC guide (Eurolab 2012) and the CENAM guide (2000).

In this way it was possible to conclude that with the validation the method is adequate for the laboratory, since it was found that each parameter met the acceptance criteria, likewise it was determined that the uncertainty of the method is 0.23%.

Key words: validation, Diphosphorus pentoxide, P₂O₅, uncertainty, method.

Índice

INTRODUCCION.....	1
RESTRICCIONES DEL PROYECTO	2
Capítulo 1. Marco teórico	2
1.1. Media.....	2
1.2. Varianza.....	2
1.3. Desviación estándar (σ , S).....	3
1.4. Coeficiente de Variación (CV).....	3
1.5. Distribución Normal.....	4
1.6. Nivel de Significancia (Alfa, α)	4
1.7. Pruebas de Significancia	5
1.7.1. Prueba t-Student.....	6
1.7.2. Prueba F (de Fisher).....	7
1.8. Validación	8
1.8.1. Concepto.....	8
1.8.2. Importancia.....	8
1.8.3. Verificación	9
1.8.4. Herramientas de la Validación	11
1.8.5. Proceso de Validación de Métodos	13
1.8.6. Parámetros de desempeño.....	14
1.8.7. Protocolo de Validación	18
1.9. Incertidumbre.....	19
1.9.1. Concepto.....	19
1.9.2. Mensurando	19
1.9.3. Error e Incertidumbre	20
1.9.4. Proceso de Estimación de la Incertidumbre	20
1.9.5. Informar la incertidumbre.....	30
1.10. Espectroscopia	31
1.10.1. Espectro electromagnético	32
1.10.2. Mediciones espectroscópicas: Espectroscopia de Absorción Atómica	33
1.10.3. Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica	33
1.10.4. Espectrofotometría UV-VIS.....	35
1.11. Proceso De Concentración De Roca Fosfórica	37
1.11.1. Descripción del Proceso.....	37
Capítulo 2. Procedimiento metodológico	42
2.1. Validación del Método	42

2.1.1. Protocolo de Validación	42
Capítulo 3. Cálculos y resultados	53
3.1. Límites	53
3.2. Linealidad	54
3.3. Exactitud	58
3.3.1. Veracidad	58
3.3.2. Precisión	59
3.4. Robustez	67
3.5. Incertidumbre	68
3.5.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre	69
3.5.3. Estimación de la incertidumbre estándar de cada fuente de incertidumbre	70
3.5.4. Estimación de la incertidumbre combinada	74
Capítulo 4. Presentación y discusión de los resultados	76
4.1. Límites	76
4.2. Linealidad	76
4.3. Exactitud	77
4.4. Robustez	78
CONCLUSIONES	79
RECOMENDACIONES	80
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXOS	82

Índice de figuras

Figura 1. Expresión gráfica de la curva de Gauss.	4
Figura 2. Gráficas para la prueba de significancia a una y dos colas.	5
Figura 3. Cálculo de t	6
Figura 4. t calculado $< t$ crítico	7
Figura 5. t calculado $> t$ crítico	7
Figura 6. Espectro Electromagnético.	32
Figura 7. Componentes de un espectrofotómetro de Absorción Atómica.	34
Figura 8. Representación Gráfica de la linealidad	57
Figura 9. Diagrama Causa – efecto para identificar las principales fuentes de incertidumbre. ...	69

Índice de Tablas

Tabla 1 Parámetros de Validación para el Análisis Químico de P_2O_5	43
Tabla 2. Tabla corregida para la humedad de Rock 22.....	44
Tabla 3. Tabla ANOVA	49
Tabla 4. Test de Youden y Steiner para determinación de Robustez.	50
Tabla 5. Resultados de concentración en muestras blanco. Si $t(0,05;\infty) \rightarrow 1,645$	53
Tabla 6. Cálculos y resultados obtenidos del estudio de linealidad	54
Tabla 7. Cálculos y resultados obtenidos del coeficiente de variación de los factores de respuesta.....	55
Tabla 8. Concentración de las muestras del estándar STD 694.	58
Tabla 9. Cálculos de precisión por repetibilidad a partir de los datos de concentración del analista Carlos.	59
Tabla 10. Cálculos de precisión por repetibilidad a partir de los datos de concentración del analista Yulber.	60
Tabla 11. Cálculos de precisión por repetibilidad a partir de los datos de concentración del analista Rider	61
Tabla 12. Cálculos de precisión por repetibilidad a partir de los datos de concentración del analista Roberto.....	62
Tabla 13. Cálculos de precisión por reproducibilidad a partir de los datos de concentración. ...	64
Tabla 14. Parámetros a variar para el análisis de robustez.	67
Tabla 15. Distribución de datos para el análisis de robustez por el método de Youden y Steiner.	67
Tabla 16. Promedio, diferencia y comparación entre los valores X_1 y X_2	68
Tabla 17. Parámetros de Calibración.	72
Tabla 18. Cálculo de “y” estimado a partir de los datos promedio de la tabla anterior.	73
Tabla 19. Resumen de datos necesarios para el cálculo de la incertidumbre estándar de la regresión lineal.	73
Tabla 20. Cálculos para hallar la incertidumbre combinada.	74

Índice de Anexos

Anexo 1. Tabla t de student	82
Anexo 2. Análisis de varianza (ANOVA)	84
Anexo 3. Registro de verificación de balanza de P2O5 – Cod. 25108996.	86
Anexo 4. Control de volumen (Calibrar) del dispensador de Ácido Nítrico de 10 mL.....	88
Anexo 5. Control de volumen (Calibrar) del dispensador de Ácido Clorhídrico de 10 mL.....	89
Anexo 6. Control de volumen (Calibrar) del dispensador del Reactivo de Color de 50 mL.....	90
Anexo 7. Control de volumen (Calibrar) del dispensador de Ácido Perclórico de 50 mL.....	91
Anexo 8. Factor de Corrección de temperatura del agua.	92
Anexo 9. Ajuste del dispensador de Ácido Nítrico de 10 mL.	93
Anexo 10. Ajuste del dispensador de Ácido Clorhídrico de 10 mL.	94
Anexo 11. Ajuste del dispensador del Reactivo de Color de 50 mL.	95
Anexo 12. Ajuste del dispensador de Ácido Perclórico de 50 mL.	96
Anexo 13. Verificación de fiola N° 004 de 100 mL.	97
Anexo 14. Verificación de fiola N° 008 de 100 mL.	98
Anexo 15. Verificación de fiola N° 010 de 100 mL.	99
Anexo 16. Verificación de fiola N° 021 de 100 mL.	100
Anexo 17. Verificación de fiola N° 029 de 100 mL.	101
Anexo 18. Verificación de fiola N° 031 de 100 mL.	102
Anexo 19. Verificación de fiola N° 052 de 100 mL.	103
Anexo 20. Verificación de fiola N° 053 de 100 mL.	104
Anexo 21. Verificación de fiola N° 057 de 100 mL.	105
Anexo 22. Verificación de fiola N° 069 de 100 mL.	106
Anexo 23. Verificación de fiola N° 072 de 100 mL.	107
Anexo 24. Cuadro resumen de los resultados de las 84 fiolas de 100 mL verificadas.....	108
Anexo 25. Grafica de control con respecto al volumen de las fiolas de 100 mL.	110
Anexo 26. Verificación de fiola N° 002 de 250 mL.	111
Anexo 27. Verificación de fiola N° 013 de 250 mL.	112
Anexo 28. Verificación de fiola N° 022 de 250 mL.	113
Anexo 29. Verificación de fiola N° 025 de 250 mL.	114
Anexo 30. Verificación de fiola N° 032 de 250 mL.	115
Anexo 31. Verificación de fiola N° 056 de 250 mL.	116
Anexo 32. Verificación de fiola N° 059 de 250 mL.	117
Anexo 33. Verificación de fiola N° 064 de 250 mL.	118
Anexo 34. Verificación de fiola N° 071 de 250 mL.	119
Anexo 35. Verificación de fiola N° 076 de 250 mL.	120
Anexo 36. Cuadro resumen de los resultados de las 80 fiolas de 250 mL verificadas.....	121
Anexo 37. Gráfica de control con respecto al volumen de las fiolas de 250 mL.	123
Anexo 38. Verificación de pipeta N° 001 de 5 mL.....	124
Anexo 39. Verificación de pipeta N° 002 de 5 mL.....	125
Anexo 40. Cuadro resumen de los resultados de las 2 pipetas de 5 mL verificadas.	126
Anexo 41. Diagrama de equipos del proceso de concentración de roca fosfórica.	127

INTRODUCCION

La presente tesis es una investigación que tiene por objetivo demostrar que el método alternativo para la determinar P_2O_5 por espectrofotometría UV-VIS, utilizado en el laboratorio químico metalúrgico de Cía. Minera Miski Mayo S.R.L., es válido a pesar, de las modificaciones que ha ido teniendo a través del tiempo con el fin de optimizar tiempo y recursos; y a la vez busca determinar su respectiva incertidumbre.

Esto es importante porque en hoy en día existe una necesidad o requerimiento formal, por parte de los laboratorios que realizan mediciones químicas, de implementar medidas que permitan asegurar la capacidad de proporcionar resultados con la calidad requerida por los usuarios o clientes.

Y todo esto se puede lograr con la validación y el cálculo de la incertidumbre, tal como Capcha (2017) lo menciona: La validación en sí proporciona un alto grado de confianza y seguridad del método analítico y se realiza con carácter obligatorio cuando se desarrolla un nuevo procedimiento, ya que permite asegurar que el método propuesto hace lo que tiene que hacer.

En el capítulo 1, se abordan las cuestiones teóricas que sustentan el planteamiento. Se describe los conceptos estadísticos a tener en cuenta para el análisis, del mismo modo se dan a conocer las herramientas necesarias para la validación, los parámetros a tener cuenta, y el protocolo a seguir. También se conceptualiza lo que es la incertidumbre, y se repasa el proceso de estimación. El capítulo concluye con un recuento de lo que es la espectrofotometría y como se lleva a cabo el proceso de concentración del P_2O_5 .

El capítulo 2, describe cómo se llevará a cabo el trabajo de investigación redactando el protocolo de validación.

El capítulo 3, contiene la recopilación de datos, el cálculo y los resultados del análisis en cuestión.

El capítulo 4, expresa e interpretan los resultados de cada parámetro analizado, lo cual permite comprender por qué los criterios se aceptan.

El proyecto finaliza con las conclusiones y recomendaciones que nacen de toda la investigación. Y los anexos que amplían el detalle de cómo se realiza este trabajo de tesis.

RESTRICCIONES DEL PROYECTO

Equipos: Falta de mantenimiento de equipos

Problemas Climáticos: difícil acceso a mina.

Tiempo: Acumulación de trabajo.

Reactivos: Proveedor a destiempo.

Horas punta: Horas en el que el número de muestras a analizar es mayor y las áreas, equipos y personal están ocupados.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1. Media

Es el valor resultante de la división entre la suma total de los datos y el número de sumandos.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Siendo:

\bar{x} = media

x_i = valor de una lectura.

n = número de lecturas

1.2. Varianza

Córdova (2014) la define como: “la media aritmética de los cuadrados de las diferencias de los datos con respecto a su media aritmética” (p.64).

La varianza, es una medida que, en promedio cuantifica el nivel de dispersión o de variabilidad de los valores de una variable cuantitativa con respecto a su media aritmética. Si los datos tienden a concentrarse alrededor de su media, la varianza será pequeña. Si los valores tienden a distribuirse lejos de su media, la varianza será grande. (Córdova, 2014, p.64)

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Siendo:

s^2 = Varianza

x_i = valor de una lectura.

\bar{x} = promedio de la totalidad de lecturas.

n = número de lecturas

1.3. Desviación estándar (σ , S)

Es la raíz cuadrada de la varianza, o también definida, como el promedio de lejanía de los valores obtenidos (lecturas) respecto del promedio (Duffau, et al., 2010).

$$\sigma, S = \sqrt{s^2}; \quad \sigma = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}{n-1}$$

Siendo:

σ, S = Desviación estándar

x_i = valor de una lectura.

\bar{x} = promedio de la totalidad de lecturas.

n = número de lecturas

1.4. Coeficiente de Variación (CV)

El coeficiente de variación es la desviación estándar dividida entre el promedio de las observaciones. También puede ser expresada en porcentaje, además se le conoce como desviación estándar relativa (RSD).

$$\%CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

Siendo:

S = Desviación estándar

\bar{x} = promedio de la totalidad de lecturas.

CV = Coeficiente de Variación

El coeficiente o índice de variación se utiliza para comparar la variabilidad de dos o más series de datos que tengan medias iguales o diferentes o que tengan unidades de media iguales o diferentes (por ejemplo, comparar la variabilidad de una serie de datos medidos en kilogramos con la otra serie de datos medidos en metros). (Córdova, 2014, pp.69).

1.5. Distribución Normal

Se le conoce también como distribución Gaussiana, su representación gráfica es una curva con forma de campana debido a que la distribución normal tiene una única moda, que coincide con su media y su mediana (Duffau,2010).

La campana de Gauss es simétrica respecto a su media y asintótica al eje horizontal, por ello todo valor comprendido entre $-\infty$ y $+\infty$ es en teoría posible. El área total de que encierra la curva y el eje X es igual a 1 (Duffau, 2010).

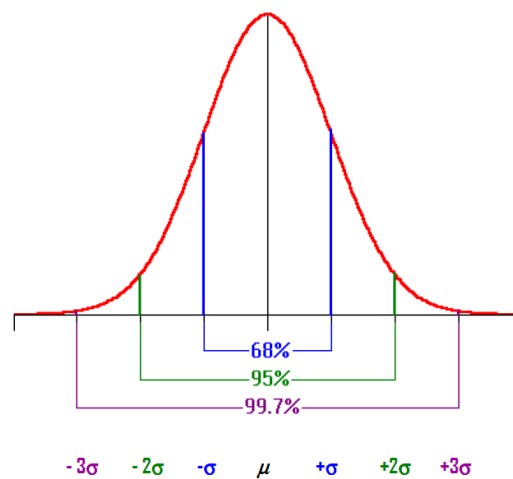


Figura 1. Expresión gráfica de la curva de Gauss.

Duffau et al. (2010) interpreta la curva de gauss de la siguiente manera:

- La probabilidad de que X_o caiga en el intervalo comprendido entre $\mu + \sigma$ es aproximadamente 0,687 o 68,27%.
- La probabilidad de que X_o caiga en el intervalo comprendido entre $\mu + 2\sigma$ es aproximadamente 0,9545 o 95,45%.
- La probabilidad de que X_o caiga en el intervalo comprendido entre $\mu + 3\sigma$ es aproximadamente 0,9973 o 99,73%. (p. 10)

1.6. Nivel de Significancia (Alfa, α)

Duffau (2010) lo define como: “el nivel de significación utilizado para calcular el nivel de confianza. El nivel de confianza es igual a $100\%(1-\alpha)$, es decir, un α de 0,05 indica un nivel de confianza del 95%.”

1.7. Pruebas de Significancia

Las pruebas de significancia son herramientas muy útiles para la validación de métodos. Las más utilizadas son las siguientes:

- Prueba de t-Student.
- Prueba de Fisher.
- Análisis de Varianza (ANOVA)

National Food Administration of Sweden (NFAS) (como se citó en Duffau, 2010) menciona que:

Al hacer una prueba de significancia se comprueba la veracidad de una hipótesis experimental, llamada “**hipótesis alternativa**” (H_1 , si hay diferencia), con respecto a la **hipótesis nula** (H_0 , no hay diferencias).

Es la hipótesis alternativa la que determina el número de colas, si la **hipótesis alternativa** contiene la frase “**mayor que**” o “**menor que**”, la prueba es de una cola. Si la hipótesis alternativa contiene la frase “**no es igual que**”, la prueba es de dos colas.

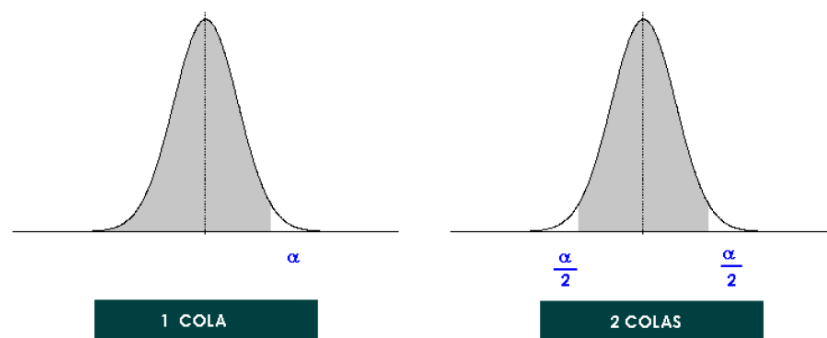


Figura 2. Gráficas para la prueba de significancia a una y dos colas.

1. “La media es igual al valor dado” ($H_0: \mu=x_0$) versus “la media no es igual al valor dado” ($H_1: \mu \neq x_0$) → dos colas.
2. “La media es igual al valor dado” ($H_0: \mu=x_0$) versus “la media es menor al valor dado” ($H_1: \mu < x_0$) → una cola.
3. “La media es igual al valor dado” ($H_0: \mu=x_0$) versus “la media es mayor al valor dado” ($H_1: \mu > x_0$) → una cola. (p.11)

1.7.1. Prueba t-Student

Esta prueba permite identificar errores sistemáticos (sesgo). Así mismo esta prueba compara las medias de dos grupos de datos, con la finalidad de encontrar si existen entre ellas diferencias significativas. Para esta prueba se debe determinar el t calculado, el cual proviene de la experiencia analítica y luego se compara con el t de tabla (t crítico, revisar Anexo 1. Tabla t de student). Por lo general el t crítico se elige para un grado de confianza del 95%, es decir para un $\alpha = 0,05$ (Duffau 2010).

El **criterio de aceptación** para decir que no existen diferencias significativas entre las medias es que el t calculado sea menor al t crítico.

Duffau (2010), explica la interpretación de esta prueba con un ejemplo muy práctico:

Un atleta desea realizar un salto con garrocha, para lo cual, él realiza un cálculo de con qué velocidad y con qué fuerza (t calculado) debe realizar la prueba de atletismo, a fin de saltar completamente la altura establecida para la competencia (t crítico).



Figura 3. Cálculo de t

Si el t calculado es inferior al t crítico, entonces, **no existirá una diferencia significativa** que permita superar al t crítico, y el atleta no podrá realizar el salto.

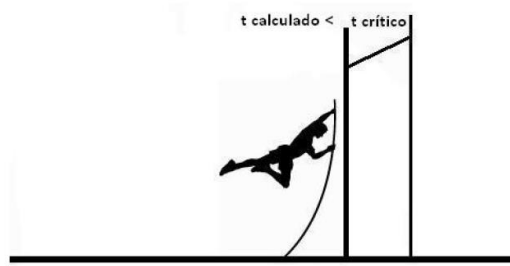


Figura 4. $t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$

Si el t calculado es superior al t crítico, entonces, **existirá una diferencia significativa** que permita superar al t crítico, y el atleta podrá superar el salto. (p.13)

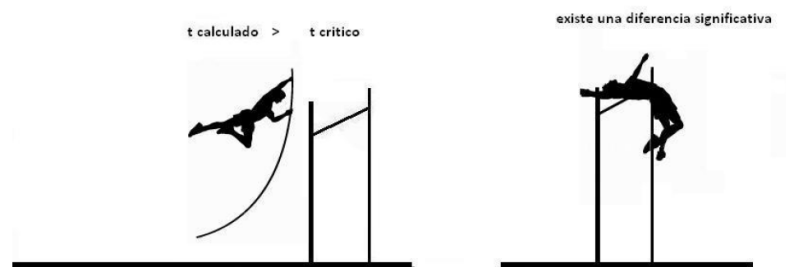


Figura 5. $t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$

1.7.2. Prueba F (de Fisher)

Esta prueba se utiliza cuando el estadístico sigue una distribución F debido a que la hipótesis nula no se puede rechazar. Mediante esta prueba se pueden evaluar muchas hipótesis, una de las cuales es donde la hipótesis nula H_0 de que las medias de múltiples poblaciones con una distribución normal y con una misma desviación estándar son iguales. (Duffau, 2010)

Cuando se trabaja con datos anidados, se utiliza el Análisis de Varianzas, también conocido como ANOVA (Anexo 2), el cual también me permite comparar más de dos medias entre sí.

1.8. Validación

1.8.1. Concepto

De acuerdo a la Norma ISO/IEC 17025;; la validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.

Morillas et al. (2016) define a la validación como:

El proceso para definir un requisito analítico, y la confirmación de que cuenta con capacidades consistentes con las aplicaciones requeridas. Inherente a esto está la necesidad de evaluar el desempeño del método. Es importante la valoración de la idoneidad del método; en el pasado la validación del método se centraba solo en la evaluación de las características del desempeño. (p.8)

Así pues la validación es la sustentación mediante análisis estadístico que un método es el adecuado para los fines previstos. Por tal hecho para llevarse a cabo la validación se debe asignar a un responsable de llevar a cabo dicho proceso, de modo que este se realice de forma confiable, ordenada y metódica.

1.8.2. Importancia

Ser capaz de demostrar que un resultado es correcto y confiable es una responsabilidad muy alta. Cada día se realizan millones de análisis químicos en los diferentes ámbitos de la industria. Por ejemplo estos se llevan a cabo para el análisis de calidad de productos y materias primas, desarrollo de productos, procesos y su respectiva optimización, estudios de importancia ecológica, e incluso problemas con implicación legal. Por lo tanto emitir un resultado que esté fuera del parámetro de aceptación, puede traer consigo el rechazo total de lotes enteros de producción y con ello una significativa pérdida no sólo de costos sino también del tiempo empleado en la producción, así como también puede generar el pago de indemnizaciones por

reclamación. En el ámbito legal un resultado de análisis forense en investigaciones criminales, puede determinar una decisión judicial que genere encarcelamiento, o incluso la muerte en algunos países.

Por lo tanto la validación de un método garantiza la confiabilidad de un resultado de análisis, demostrando que un método es el adecuado para el fin que fue creado (Morillas et al., 2016).

Paralelo a ello de la validación de métodos analíticos obtenemos los siguientes beneficios:

- La satisfacción de un cliente atrae a otros más y con ello incrementa el número de contratos.
- Minimiza costos por gestión de reactivos y proveedores, pues elimina el número de fallos y repeticiones.
- Eleva la calidad de entrenamiento y selección del personal, los responsables de la validación y de los análisis en sí, deben estar altamente capacitados.
- Disminuye la cantidad de residuos líquidos y sólidos.
- Mejora la planificación y la entrega de los resultados de ensayos.
- Garantiza la operación sistemática de los equipos de alto desempeño, ya que estos deben contar con sus respectivos mantenimientos y calibraciones programadas.

1.8.3. Verificación

1.8.3.1. Concepto

La verificación es la confirmación de que un método cumple con los requisitos especificados. Y esto se realiza ya que Morillas et al. (2016), menciona que “la norma ISO/IEC 17025 apartado 5.4.2 detalla:

... El laboratorio debe confirmar que puede operar adecuadamente los métodos normalizados antes de introducir los ensayos o calibraciones” (p.12).

1.8.3.2. Diferencia entre validación y verificación

Morillas et al. (2016), menciona: “que un método deber ser **validado** cuando es necesario demostrar que sus características de desempeño son adecuadas para el uso previsto” (p.8).

Y la norma ISO IEC 17025:2005, indica en el apartado 5.4.5.2 que el laboratorio debe **validar**:

- los métodos no normalizados
- los métodos que diseña o desarrolla,
- los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto,
- las ampliaciones y modificaciones de los métodos normalizados.

La validación debe ser tan amplia como sea necesario para satisfacer las necesidades del tipo de aplicación o del campo de aplicación dados.

Mientras que la **verificación**, es necesaria cuando se realizan cambios de relevante importancia tales como: la renovación de un equipo, el cambio de personal, el cambio de instalaciones, etc. ya que como su definición lo dice, comprueba la verdad o la autenticidad de algo, en este contexto, la verificación comprueba que el método aún sigue cumpliendo con los requisitos específicos necesarios para entregar resultados confiables.

Así mismo Duffau (2010) menciona que:

La verificación, tiene generalmente como objetivo, el comprobar que el laboratorio domina el método de ensayo normalizado y lo utiliza correctamente, en caso de tratarse de un método normalizado modificado para la verificación se requiere solo realizar aquellas pruebas que indiquen que la variación realizada no afecta el ensayo.(p.22)

Y las fuentes de variación a cualquier proceso son las siguientes:

- *Materia prima*: es la variación que proviene de los insumos y materia prima.
- *Mano de obra*: esta variación deriva del personal responsable de llevar a cabo los ensayos. Factor humano.
- *Medio ambiente*: esta variación proviene del entorno donde se realizan los análisis.
- *Método*: esta variación viene del procedimiento establecido para realizar el ensayo.
- *Equipos*: esta variación deriva de las máquinas, instrumentos con los que se llevan a cabo las mediciones.

1.8.4. Herramientas de la Validación

1.8.4.3. Blancos

La definición de blanco es: aquella muestra que contiene todos los componentes de la matriz excepto el analito. El blanco es importante porque permite cuantificar la señal que se le debe atribuir al analito y además permite saber cuánta señal de medida le pertenece a otras causas.

Entre los tipos de blancos encontramos: los *blancos de reactivos* que lo componen solo los reactivos que son utilizados en la marcha analítica; y los *blancos de muestra*, estos son más difíciles de conseguir, pero son los que dan resultados más reales de las posibles interferencias que se pueden encontrar en el análisis de las muestras. Y están constituidos por las muestras matriz sin el analito (Morillas et al., 2016).

1.8.4.4. Muestras de rutina

Son aquellas que se analizan a diario, y nos dan una base de datos que proporcionan precisión, interferencias, etc. en el trabajo rutinario. Así mismo si se conoce el contenido del analito presente en este tipo de muestras, nos puede brindar información de la cantidad de sesgo existente (Morillas et al., 2016).

1.8.4.5. Soluciones/ Material fortificado

Se refiere a aquellas soluciones o materiales a los que se les ha adicionado cierta cantidad conocida de analito. Esto incrementará su respuesta de medida, y no será necesario tener información inicial de la concentración del analito en la muestra, ya que este se obtendrá por diferencia entre la cantidad leída y la cantidad adicionada. Pero hay que tener en cuenta que no siempre el analito adicionado puede tener el mismo comportamiento sobre la matriz, es por ello que estos resultados del sesgo pueden ser demasiado optimistas.

Así también no solo se puede adicionar el analito de interés sino también se puede agregar cantidades conocidas de otros componentes para analizar el efecto de dicha adición. Además de poder cuantificar la concentración a la cual un interferente puede afectar la determinación del analito (Morillas et al., 2016).

1.8.4.6. Patrones de medida

Aquí se debe distinguir entre un material de referencia (MR) y un material de referencia certificado (MRC). El primero puede ser un reactivo de laboratorio de pureza conocida o un producto industrial, que no requiere de mayor caracterización, trazabilidad o documentación, mientras en el segundo, se le exigen una alta caracterización, un certificado donde demuestre trazabilidad metrológica, y declare su incertidumbre (Morillas et al., 2016).

Para la evaluación del sesgo se requiere de un patrón de referencia certificado.

1.8.4.7. Estadística

La estadística es la herramienta que permite evaluar cada parámetro necesario en la validación de un método para determinar que se encuentre dentro de los criterios de aceptación (Morillas et al., 2016).

1.8.5. Proceso de Validación de Métodos

El proceso de validación inicia con la definición del método, estableciendo el alcance del mismo, en el cual se contemplan los siguientes aspectos, tal como lo menciona Morillas et al. (2016):

- Una descripción del problema subyacente (por qué se necesita el método).
- El analito o mensurando que pueden ser determinados con el método
- La forma en la que se determina el analito o analitos –especiación, total/ disponible, etc.;
- La matriz o matrices de la muestra que contienen el analito a determinar.
- El intervalo de trabajo (intervalo de medida) en el que se puede aplicar el método. Debe hacer referencia a propiedades como concentraciones en la muestra de laboratorio
- Interferencias conocidas que limitan o impiden el uso del método
- La técnica instrumental utilizada en el método
- La cantidad mínima de muestra.

Así también determinar si es un análisis cuantitativo o cualitativo; si se trata de un método normalizado o no.

Cuando se trata de un método normalizado, se procede a una verificación. En el caso de ser un método con una modificación significativa o no normalizado, es decir, o es nuevo o ha sido desarrollado por el laboratorio se realiza una validación prospectiva.

Una **validación prospectiva** es la que se realiza sobre un proceso antes de que sea implementado, el cual puede darse para la fabricación de nuevos productos, cuando hay cambios fundamentales en un proceso o cuando se incorpora un equipo o sistema para uso. (Capcha y Llanos, 2007, p.7)

Y de tratarse de un método no normalizado tradicional, es decir, es usado por el laboratorio desde hace años, se procede a una validación retrospectiva.

La validación retrospectiva es la que se realiza sobre el análisis de ensayos ya elaborados, en la cual se revisa y analiza con métodos estadísticos los parámetros físicos y los resultados analíticos de por lo menos 10 ó 30 consecutivos, no debiendo existir cambios en la formulación, modificaciones sustanciales de equipo o instalaciones, ni cambios en el método de ensayo. El proceso se considera válido si al menos el 95% de los resultados analíticos cumplen con las especificaciones internas y al menos el 90% de los controles de proceso no tienen variaciones significativas. (Capcha y Llanos, 2007, p.7)

Después de especificar el tipo de método se establecen:

- los parámetros a evaluar,
- las pruebas experimentales, y
- los criterios de aceptabilidad

Seguido de ello se inicia con las pruebas experimentales, para luego evaluar los resultados y finalmente emitir el informe de validación, respectivamente revisado.

1.8.6. Parámetros de desempeño

Los parámetros analíticos a evaluar son aquellos que expresan las características de desempeño del método analítico.

Los parámetros analíticos considerados en la validación son los siguientes:

1.8.6.1. Selectividad:

En los análisis de ensayo es común encontrar la presencia de interferencias, las mismas que pueden exacerbar o disminuir la señal medida, y siendo la medición de la concentración del analito no directa, sino por el contrario se cuantifica una propiedad

específica, por lo tanto se evalúa la selectividad, parámetro que indica si el método es capaz de evaluar al analito en presencia de interferencias.

La evaluación de la selectividad puede darse haciendo la medición del analito en muestras a las que se les agregó interferencias intencionalmente, así también se pueden hacer evaluaciones del mismo analito por diferentes métodos independientes entre sí (Morillas et al., 2016).

1.8.6.2. Límite de detección(LOD) y límite de cuantificación(LOQ):

El límite de detección hace referencia a la mínima cantidad de analito que es posible, como su nombre lo indica, detectar en un análisis de ensayo.

Existe también un nivel a considerar dentro de estos conceptos, y es el “valor crítico”, que es aquel nivel donde es necesario establecer un valor diferente de cero. Por lo que el LOD, permite encontrar la concentración real a la que se excederá el valor crítico.

Adicionalmente a estas dos definiciones, está el límite de cuantificación; para temas de emisión de resultados es necesario encontrar el valor que evidencia el nivel más bajo en el cual el desempeño del método es aceptable, es por ello que se evalúa el LOQ.

Es importante diferenciar entre el LOD del instrumento y el LOD del método. El primero se evalúa analizando muestras, que pueden ser blancos de reactivos, que se lean directamente al instrumento, sin necesidad de hacer una preparación previa, mientras que el segundo concepto se refiere a realizar el análisis sometiendo a las muestras a todo el proceso de medición por el que pasan las muestras rutinarias (Morillas et al., 2016).

Todos los límites antes descritos se estiman con una probabilidad de error $(1-\alpha)$ y a un nivel de confianza establecido, α .

1.8.6.3.Linealidad

La linealidad es el parámetro que muestra la relación de proporción entre la concentración del analito y la señal de medición detectada, dentro de un intervalo de trabajo.

El intervalo de trabajo, de acuerdo a como lo define Morillas et al. (2016),

Es el intervalo en el cual el método proporciona resultados con una incertidumbre aceptada, donde su extremo inferior está determinado por el límite de cuantificación, LOQ y su extremo superior está definido por las concentraciones a las cuales se observan anomalías significativas en la sensibilidad analítica. (p.27)

1.8.6.4.Exactitud

La exactitud es la proximidad que existe entre el resultado obtenido en un ensayo y el valor real. Se considera la exactitud como una combinación de veracidad y precisión.

La veracidad de medición, de acuerdo a Morillas et al. (2016),

Es una expresión de la proximidad de la medida de un número infinito de resultados (producido por el método) a un valor de referencia. Y puesto que no es posible realizar un número infinito de mediciones, no se puede medir la veracidad. Sin embargo, podemos realizar una evaluación práctica de la veracidad. Por lo general, esta evaluación se expresa cuantitativamente en términos de “sesgo”. (p.31)

Por lo cual, el sesgo es literalmente la diferencia entre el valor promedio de una serie de resultados y el valor de referencia.

Para fines de validación es importante saber elegir el material de referencia a utilizar, en la medida de lo posible debe tener valores próximos a los de las muestras de ensayo, y sería ideal si el material de referencia proviene de la misma matriz.

1.8.6.5. Precisión

La precisión es la cercanía que existe entre los resultados de un mismo ensayo. Así mismo la precisión es un parámetro que se considera como parte de la evaluación de la exactitud. En este trabajo de investigación se evaluará: precisión por repetibilidad y precisión por reproducibilidad de medición, como término de precisión intermedia. Básicamente estas medidas son el resultado de las condiciones específicas en las que se realizan los ensayos.

Morillas et al. (2016), define repetibilidad y reproducibilidad como:

Repetibilidad, supone dar la más pequeña variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados cuando una medición se lleva a cabo por un solo analista utilizando el mismo equipo en un corto plazo de tiempo.

Reproducibilidad, supone dar la mayor variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados entre laboratorios. Entre estos dos extremos, “la precisión intermedia (de medida)” ofrece una estimación de la variación en los resultados cuando las mediciones se realizan en un solo laboratorio, pero en condiciones que son variables que las condiciones de repetibilidad. Las

condiciones exactas utilizadas deben establecerse en cada caso. (Por Ej. Diferentes analistas, periodos de tiempo prolongado, diferentes piezas de equipos, etc.). (p.35)

1.8.6.6. Robustez

La robustez es la capacidad de un método de permanecer constante frente a las posibles variaciones que puede sufrir el ensayo durante su desarrollo. La robustez es un indicador que ofrece entregar resultados confiables.

La prueba de robustez es necesaria ya que cualquier procedimiento tiene adherido variaciones, que en lo posible se deben identificar para cuantificar la afectación que le otorgan a los resultados. Es por ello que en esta prueba se requiere hacer cambios deliberados en el procedimiento.

Una vez realizada la evaluación de la robustez, es conveniente especificar en el procedimiento los rangos en los que se pueden manejar las variaciones para no afectar a los resultados.

1.8.7. Protocolo de Validación

El protocolo de validación es el procedimiento que se establecerá para llevar a cabo la validación del método. Donde se definirán requerimientos tales como:

- Título,
- Objetivos,
- Alcance
- Responsables,
- Equipos, materiales reactivos
- Procedimiento,
- Parámetros de validación,
- Desarrollo de los parámetros de validación

- Cálculos y resultados,
- Discusión, y
- Referencias bibliográficas.

1.9. Incertidumbre

1.9.1. Concepto

Williams et al. (2012) presenta una definición para la incertidumbre, dada como: “Parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando” (p.2).

Donde el vocablo parámetro puede aludir a una desviación estándar o a la semiamplitud de un intervalo con un nivel de confianza dado. Así mismo, se puede definir como incertidumbre al rango de valores en el que se encuentra el mensurando.

Y por otro lado el Vocabulario Internacional de Metrología (VIM, 2012), define la incertidumbre como: “Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza” (p.34).

1.9.2. Mensurando

En primera instancia el mensurando se puede definir como la concentración del analito. Así pues, Schmid y Lazos (2000) considera que el mensurando es el valor de una magnitud.

Y de acuerdo al VIM (como se citó en Schmid y Lazos, 2000): “el mensurando es el atributo sujeto a medición de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser distinguido cualitativamente y determinado cuantitativamente” (p.4).

1.9.3. Error e Incertidumbre

“El error se define como la diferencia entre el valor del resultado obtenido y el valor verdadero del mensurando”. Además el error es un solo valor. “Mientras que la incertidumbre tiene la forma de un rango o intervalo de valores” (Williams, et al., 2012, p.3).

Se pueden diferenciar dos tipos de errores: Error Aleatorio y Error Sistemático.

1.9.3.1. Error Aleatorio

Son aquellos que provienen de la variabilidad propia de las magnitudes de influencia. Y depende de la cantidad de muestras, a mayor número de repeticiones, menor será el error aleatorio; así también el error aleatorio está relacionado con la precisión y fiabilidad de los resultados. Del mismo modo, este se puede cuantificar con ayuda de la estadística (Williams, et al., 2012).

1.9.3.2. Error Sistemático

Es también conocido como sesgo, este no depende del tamaño de las muestras. A diferencia del anterior, este error no es inherente del proceso sino que se introduce en el diseño de trabajo. Además no se puede cuantificar y no desaparece aunque estudiemos a toda la población.

1.9.4. Proceso de Estimación de la Incertidumbre

La estimación de la incertidumbre de medida es un proceso que consta de las siguientes etapas:

1.9.4.1. Especificar el mensurando

Esta primera etapa consta de definir claramente lo que se va a medir con una expresión cuantitativa que relacione al mensurando con los parámetros de los que depende.

Williams et al. (2012), considera que:

Para la mayoría de las medidas analíticas, una buena definición del mensurando incluye una declaración de:

- a) El tipo particular de magnitud que se va a medir, habitualmente la concentración o la fracción de masa de un analito.
 - b) El objeto o material que se va a analizar y, si es necesario, información adicional sobre la posición en el objeto de ensayo. Por ejemplo, plomo en sangre de pacientes identifica un tejido específico en un sujeto de ensayo (el paciente).
 - c) La base cálculo de la magnitud informada, cuando sea necesaria. Por ejemplo, la magnitud de interés puede ser la cantidad extraída bajo unas condiciones especificadas, o una fracción másica puede informarse en base seca o después de haber eliminado algunas partes específicas del material de ensayo (como parte de comida no digerible).
- (p.10)

El valor de una medición es incierta por naturaleza, ninguna medición que se haga es exacta ya que está influenciada por diversas contribuciones de incertidumbre, algunas de ellas son inevitables por la definición del propio mensurando, mientras que otras pueden depender del principio de medición, del método y del procedimiento seleccionado para la medición.

Schmid y Lazos (2000) establecen: dos modelos para estudiar el proceso de medición, los cuales son: Modelo Físico y Modelo Matemático.

El *Modelo Físico* de la medición consiste en el conjunto de suposiciones sobre el propio mensurando y las variables físicas o químicas relevantes para la medición. Estas suposiciones usualmente incluyen:

- a) Relaciones fenomenológicas entre variables,
- b) Consideraciones sobre el fenómeno como conservación de cantidades, comportamiento temporal, comportamiento espacial, simetrías.
- c) Consideraciones sobre propiedades de la sustancia como homogeneidad e isotropía.

El *modelo matemático*, supone aproximaciones originadas por la representación imperfecta o limitada de las relaciones entre las variables involucradas.

Considerando a la medición como un proceso, se identifican magnitudes de entrada denotadas por el conjunto $\{X_i\}$, expresión en la cual el índice i toma valores entre 1 y el número de magnitudes de entrada N . (p.6)

1.9.4.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

En este paso se debe listar todas aquellas fuentes que contribuyen con la incertidumbre de la medición y es recomendable empezar por la expresión básica utilizada para calcular el mensurando. Se deben considerar todas las fuentes de incertidumbre posible, por insignificante que pueda parecer. No se puede descartar ninguna fuente hasta que no se cuantifique su contribución y se garantice que es insignificante.

El diagrama de causa efecto es una manera de listar las fuentes de incertidumbre de manera ordenada, clara y precisa, ya que evita duplicar las contribuciones de la incertidumbre y muestra la influencia de las fuentes sobre la incertidumbre de medida.

De acuerdo a Williams et al. (2012) estas son algunas de las fuentes típicas de incertidumbre:

- Muestreo
- Condiciones de Almacenamiento
- Efectos instrumentales
- Pureza de reactivos
- Estequiometría asumida
- Condiciones de medida
- Efectos de la muestra
- Efectos computacionales
- Corrección del blanco
- Efectos del operador
- Efectos aleatorios. (p. 13)

1.9.4.3. Cuantificar los componentes de la incertidumbre

Una vez identificadas las fuentes de incertidumbre se deben cuantificar, ya sea evaluando individualmente cada componente de esta para luego combinarla o determinando directamente la incertidumbre combinada de las fuentes usando datos del desempeño del método.

Algunos datos están disponibles desde la validación del método, pero no siempre son suficientes.

De acuerdo a la Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML (1995) (como se citó en Schmid y Lazos, 2000) distingue 2 métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbre:

El método de evaluación Tipo A está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones, mientras el Método

de Evaluación Tipo B comprende todas las demás maneras de estimar la incertidumbre basadas en experiencia o información externa al metrologo. (p.8)

Evaluación Tipo A

La incertidumbre de una magnitud de entrada X_i obtenida a partir de observaciones repetidas bajo condiciones de repetibilidad, se estima con base en la dispersión de los resultados individuales.

Si X_i se determina por n mediciones independientes, resultando en valores q_1, q_2, \dots, q_n , la mejor estimada x_i para el valor de X_i es la media de los resultados individuales:

$$x_i = \bar{q} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n q_j \quad (1)$$

La dispersión de los resultados de la medición q_1, q_2, \dots, q_n para la magnitud de entrada X_i , se expresa por su desviación estándar experimental:

$$s(q) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} \quad (2)$$

La incertidumbre estándar $u(x_i)$ de X_i se obtiene finalmente mediante el cálculo de la desviación estándar experimental de la media:

$$u(x_i) = s(\bar{q}) = \frac{s(q)}{\sqrt{n}} \quad (3)$$

Así resulta para la incertidumbre estándar de X_i :

$$u(x_i) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})^2} \quad (4)$$

Para una medición que se realiza por un método bien caracterizado y bajo condiciones controladas, es razonable suponer que la distribución (dispersión) de los q_j , no cambia, o sea se mantiene prácticamente igual para mediciones realizadas en diferentes días, por distintos metrologos, etc. (esto es, la medición está bajo control

estadístico). En este caso esta componente de la incertidumbre puede ser más confiablemente estimada con la desviación estándar s_p **obtenida de un solo experimento anterior**, que con la desviación estándar $s(q)$ obtenida por un número n de mediciones, casi siempre pequeño.

La incertidumbre estándar de la media se estima en este caso por:

$$u(x_i) = \frac{S_p}{\sqrt{n}} \quad (5)$$

Cabe mencionar que n es el número de mediciones repetidas para evaluar $x_i = \bar{q}$, mientras que s_p se determinó por un número distinto (y grande) de mediciones.

Evaluación Tipo B

Las fuentes de incertidumbre tipo B son cuantificadas usando información externa u obtenida por experiencia.

Estas fuentes de información pueden ser:

- Certificados de Calibración.
- Manuales del instrumento de medición, especificaciones del instrumento.
- Normas o literatura.
- Valores de mediciones anteriores.
- Conocimientos sobre las características o el comportamiento del sistema de medición. (p. 9)

Antes de comparar y combinar contribuciones de la incertidumbre que tienen distribuciones diferentes, es necesario representar los valores de las incertidumbres originales como incertidumbres estándar. Para ello se determina la desviación estándar de la distribución asignada a cada fuente (Schmid y Lazos, 2000, p. 11).

a) *Distribución normal:*

Se usa cuando:

Se ha hecho una estimación a partir de observaciones repetidas de un proceso de variación aleatoria.

La incertidumbre es:

$$u(x) = s \quad (6)$$

Se ha dado una incertidumbre en forma de una desviación estándar s , una desviación estándar relativa s/x , o un porcentaje de coeficiente de variación %CV sin especificar la distribución.

La incertidumbre es:

$$u(x) = s \quad (7)$$

$$u(x) = x \cdot \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \quad (8)$$

$$u(x) = \frac{\%CV}{100} \cdot x \quad (9)$$

Se ha dado una incertidumbre en forma de intervalo de confianza de un 95% (u otro) $x \pm c$ sin especificar la distribución.

La incertidumbre es:

$$u(x) = c/2 \quad (\text{para } c \text{ al } 95\%) \quad (10)$$

$$u(x) = c/3 \quad (\text{para } c \text{ al } 99,7\%) \quad (11)$$

b) *Distribución rectangular:*

Se usa cuando:

Un certificado o alguna otra especificación da unos límites sin especificar el nivel de confianza (por ejemplo, 25 mL \pm 0,05 mL)

Se ha hecho una estimación en forma de un rango máximo ($\pm a$) sin conocimiento de la forma de la distribución.

Y la incertidumbre estándar se calcula por:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

O por

c) *Distribución triangular:*

Se usa cuando:

La información disponible referida a x está más delimitada que en una distribución rectangular. Los valores cercanos a x son más probables que los próximos a los límites.

Se ha hecho una estimación en forma de un rango máximo ($\pm a$) descrito por una distribución simétrica.

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (13)$$

(Williams et Al., 2012, p. 106-107)

1.9.4.4. Calcular la incertidumbre combinada

Después de calcular la incertidumbre estándar de las componentes individuales de incertidumbre se procede a calcular la incertidumbre combinada. Schmid y Lazos (2000) dice que:

La contribución $u_i(y)$ de cada fuente de la incertidumbre combinada depende de la incertidumbre estándar $u(x_i)$ de la propia fuente y del impacto de la fuente sobre el mensurando. Es posible encontrar que una pequeña variación de alguna de las magnitudes de influencia tenga un impacto importante en el mensurando, y viceversa.

Se determina $u_i(y)$ por el producto de $u(x_i)$ y su coeficiente de sensibilidad c_i (o factor de sensibilidad):

$$u_i(y) = c_i \cdot u(x_i) \quad (14)$$

Coefficiente de sensibilidad

El coeficiente de sensibilidad describe, qué tan sensible es el mensurando con respecto a variaciones de la magnitud de entrada correspondiente. Para su determinación existen dos métodos:

a) Determinación a partir de una relación funcional

Si el modelo matemático para el mensurando $Y=f(X_1, X_2, \dots, X_N)$ describe la influencia de la magnitud de entrada X_i suficientemente bien mediante una relación funcional, el coeficiente de sensibilidad c_i se calcula por la derivada parcial de f con respecto a X_i :

$$c_i = \frac{\partial f(X_1, \dots, X_N)}{\partial X_i} \Big|_{X_1=x_1 \dots X_N=x_N} \quad (15)$$

(p.12)

b) Otros métodos de determinación

Si la influencia de la magnitud de entrada X_i en el mensurando Y no está representada por una relación funcional, se determina el coeficiente de sensibilidad c_i por una estimación del impacto de una variación de X_i en Y según:

$$c_i = \frac{\Delta Y}{\Delta X_i} \quad (16)$$

Esto es, manteniendo constantes las demás magnitudes de entrada, se determina el cambio de Y producido por un cambio en X_i por una medición o a partir de la información disponible (como un gráfico o una tabla).

Propagación de la incertidumbre para magnitudes de entrada no correlacionadas

En el caso de magnitudes de entrada no correlacionadas, la incertidumbre combinada $u_c(y)$ se calcula por la suma geométrica de las contribuciones particulares:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad (17)$$

Considerando (11) y (10) resulta finalmente:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [c_i \cdot u(x_i)]^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial X_i} \cdot u(x_i) \right]^2} \quad (18)$$

La regla presentada en la ec. (14) es llamada ley de propagación de incertidumbre.

Magnitudes de entrada relacionadas con más de una fuente de incertidumbre

En la mayoría de los casos una magnitud de entrada X_i es afectada por varias fuentes de incertidumbre, que pueden ser por ejemplo la resolución del instrumento, la dispersión de datos obtenidos por mediciones repetidas y la incertidumbre de la calibración del instrumento. En este caso hay dos maneras (equivalentes) de calcular la incertidumbre combinada. (p.13)

- a) Como primera alternativa, se calcula la incertidumbre total (combinada) relacionada con cada magnitud de entrada X_i por la suma geométrica de las incertidumbres individuales:

$$u(x_i) = \sqrt{\sum_{j=1}^{M_i} [u_j(x_i)]^2} \quad (19)$$

Donde $u_j(x_i)$ es la incertidumbre estándar de la fuente de incertidumbre número j de las M_i fuentes relacionadas con la magnitud de entrada X_i . Después se introducen los valores de $u(x_i)$ la ec. (14).

- b) Si uno está interesado en ver el efecto particular que tiene cada una de las fuentes en la incertidumbre combinada $u_c(y)$, cada fuente puede entrar individualmente en la ec. (14), sustituyendo el número de magnitudes de entrada N en la suma por el número total de fuentes de incertidumbre. Cabe mencionar que el coeficiente de sensibilidad c_i es igual para todas las fuentes de incertidumbre relacionadas con la misma magnitud de entrada X_i .

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 \sum_{j=1}^{M_i} [u_j(x_i)]^2} \quad (20)$$

(p. 14)

1.9.5. Informar la incertidumbre

La manera de expresar la incertidumbre depende cómo se requiera informar, pues para algunos solo basta con la incertidumbre combinada U , en otros casos es necesario expresarla con un nivel de confianza dado, y otras veces se debe estimar la incertidumbre expandida, que resulta de la multiplicación de la incertidumbre combinada por el factor de cobertura k . Lo importante es expresarla sin ambigüedades.

Schmid y Lazos (2000) consideran que:

La incertidumbre expandida U indica un intervalo que representa una fracción p de los valores que puede probablemente tomar el mensurando. El valor de p es el llamado el nivel de confianza y puede ser elegido a conveniencia.

En el medio industrial, a menudo se elige el nivel de confianza de manera tal que corresponda a un factor de cobertura como un

número entero de desviaciones estándar en una distribución normal.

Por ejemplo, en una distribución normal, $k=1$ corresponde a $p=68\%$, 27% , $k=2$ a $p=95,45\%$. En una distribución rectangular $p=57,7\%$ si $k=1$. (p.17)

Williams et al. (2012) recomienda expresar los resultados del siguiente modo:

“(Resultado): $(x \pm U)$ (unidades)

[donde] la incertidumbre informada está [una incertidumbre expandida tal y como se define en el Vocabulario Internacional de Términos Básicos y Generales en metrología, 2ª ed., ISO 1993] calculada usando un factor de cobertura de 2, [lo que da un nivel de confianza de aproximadamente 95%]”.

Los términos entre corchetes [] pueden ser omitidos o abreviados como corresponda. (p.30)

1.10. Espectroscopia

La ciencia llamada espectroscopia se encarga de estudiar las interacciones entre la radiación y la materia. Isaac Newton fue uno de los pioneros en el estudio de esta ciencia, cuando en 1672 empezó observando el espectro solar, haciendo pasar rayos de sol a través de un prisma y vió la dispersión de los colores del espectro. Así mismo es sabido, gracias a J.F. Herschel, que las sales de diferentes metales dan una coloración distinta cada vez que se exponen directa o en solución a la flama. Así tenemos: las sales de calcio, dan un color anaranjado, las de sodio un color amarillo, las de potasio un color violeta, las de cobre un verde azulado, las de estroncio un color verde amarillo, etc.

Más adelante Kirschhoff y Bunsen hicieron investigaciones más profundas de este fenómeno, diseñando un instrumento (espectroscopio= observación del espectro) que contenía un depósito óptico donde hacían incidir la radiación colorida emitida por cada metal al exponerse a la flama, éste separaba la

radiación propia del metal de la radiación solar, y observaron que independientemente de la sal y de las condiciones en las que se llevara a cabo este fenómeno, se dibujaban unas líneas en diferentes posiciones en la pantalla, llegando a la conclusión que estas solo dependían del metal analizado. Actualmente sabemos que estas líneas son el espectro que cada elemento posee, el espectro se le puede considerar metafóricamente como el DNI de los elementos químicos, pues de esta manera se tiene una forma inequívoca de identificarlos. Además la intensidad de la línea está directamente relacionada con la concentración del elemento, es decir, a mayor intensidad, mayor concentración y viceversa (Universidad Autónoma de Chihuahua [UACH], 2000)

1.10.1. Espectro electromagnético

La luz y radiación forman parte de un rango muy amplio, que no tiene límite inferior o superior, denominado el Espectro Electromagnético. Este espectro se ha dividido en diferentes regiones, pero que no tienen fronteras rígidas entre regiones adyacentes. Se utilizan dos parámetros comunes para referirse al espectro electromagnético: frecuencia y longitud de onda. (Fontal, 2005, pp. 7)

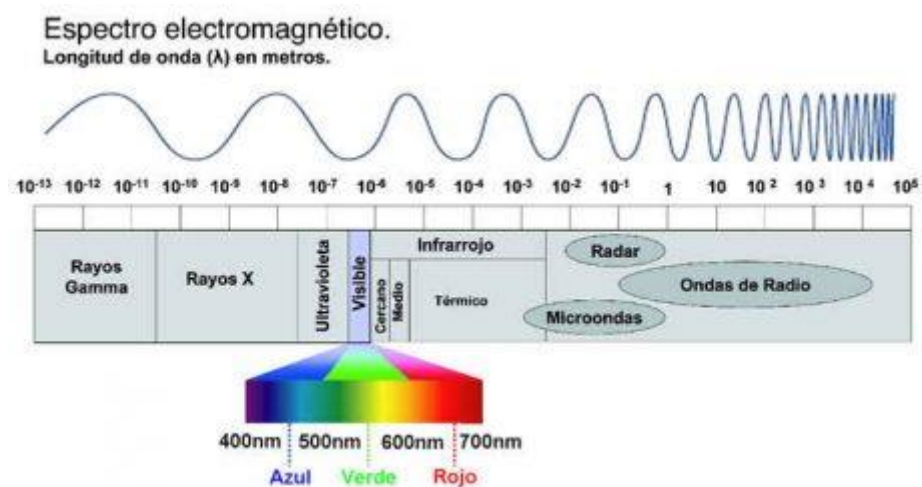


Figura 6. Espectro Electromagnético.

1.10.2. Mediciones espectroscópicas: Espectroscopia de Absorción Atómica

Los métodos espectroscópicos miden la cantidad de energía emitida o absorbida por las especies de interés. Así pues, los métodos se clasifican de acuerdo al rango del espectro electromagnético en el que se realizará la medición. Por ejemplo se utilizan: la región de rayos γ , rayos X, UV-VIS, IR, microondas y de radio.

Una medición espectroscópica inicia cuando la muestra, que tiene el analito en un estado de energía más bajo (estado basal), recibe una estimulación a través de una forma de energía, puede ser, calor, luz, producto de una reacción química, etc. llevando a un estado de energía mayor (estado excitado) a algunas especies del analito. Entonces se mide la radiación electromagnética emitida por el analito al regresar a su estado basal, o se mide la radiación electromagnética absorbida como resultado de la excitación.

La espectrometría de absorción atómica, tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia de energía corresponda en valor a la energía de fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la Ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores. (UACH, 2000, p.4)

1.10.3. Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica

- 1) Una fuente de radiación que emita una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.

- 2) Un nebulizador, que por aspiración de la muestra líquida, forme pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
 - 3) Un quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución.
 - 4) Un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema.
 - 5) Un detector o transductor, que sea capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.
 - 6) Un amplificador o un sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.
 - 7) Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente, sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc.
- (UACH,2000, p.5)

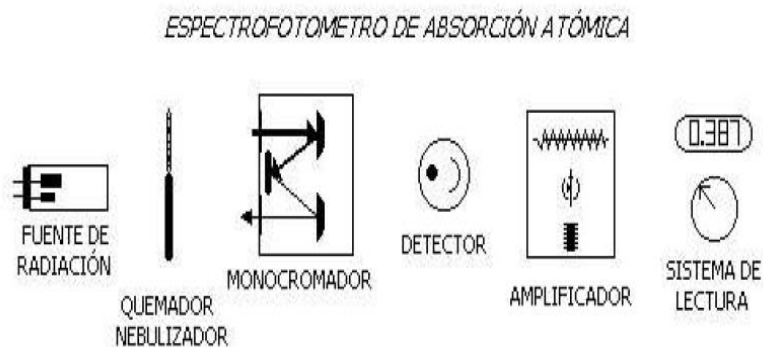


Figura 7. Componentes de un espectrofotómetro de Absorción Atómica.

1.10.4. Espectrofotometría UV-VIS

La **espectrometría ultravioleta-visible** o espectrofotometría UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. (Pérez, 2009)

1.10.4.1. Ley de BEER

La espectroscopia UV-VIS es muy utilizada para cuantificar la concentración de especies en solución, y este cálculo es realizado con la ayuda de la Ley de Beer:

$$A = -\log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot L$$

Donde:

A = Absorbancia

P_0 = Potencia de un haz de luz que pasa a través de celdas que contienen el disolvente (o blanco de reactivo).

P = Potencia de un haz de luz que pasa a través de celdas que contienen la disolución del analito.

L = Longitud de ruta a través de la muestra.

c = Concentración de las especies absorbentes.

ε = Absortividad molar o coeficiente de extinción, para cada especie y longitud de onda.

La ley de Beer muestra que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes.

La ley de Beer tiene restricciones cuando se trata de moléculas complejas de gran tamaño, como los tintes orgánicos (Xylenol Naranja o Rojo Neutro, por ejemplo), pues a veces se encuentra

una relación polinómica de segundo orden entre la absorción y la concentración. (Pérez, 2009)

1.10.4.2. Espectrofotómetro UV-VIS

Es el instrumento utilizado en la espectroscopia de ultravioleta- visible, este mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra (I_o). La relación I / I_o se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). Así la absorbancia se encuentra definida como:

$$A = -\log(\%T)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monochomadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCDs, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en píxeles.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una célula transparente, conocida como cubeta. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta, L, en la Ley de Beer-Lambert. También se

pueden usar tubos de ensayo como cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico. El cristal y la mayoría de los plásticos absorben en el UV, lo que limita su utilidad para longitudes de onda visibles. (Pérez, 2009)

1.11. Proceso De Concentración De Roca Fosfórica

1.11.1. Descripción del Proceso

1.11.1.1. Alimentación del mineral

El mineral extraído del tajo a cielo abierto, se recepciona en una plataforma y se apila de acuerdo a la capa correspondiente. Después cargadores frontales alimentan la faja que llevará una mezcla de diferentes capas hacia un feeder breaker que triturará el mineral y reducirá su tamaño de 60" a 4" y se almacenará en un silo de 72 m³ de capacidad, con la finalidad de evitar las fluctuaciones de la alimentación, de donde se retoma la alimentación hacia planta concentradora a través de una faja transportadora sobre el terreno (overland) TR-1090. Esta lleva el material hacia un silo de 600 m³ de capacidad, este silo está dividido en 2, y es el punto de inicio de las dos líneas similares de producción con la que cuenta la planta concentradora actualmente. Desde este silo se lleva el mineral a través de una faja hacia las zarandas de pre-clasificación en cada línea respectivamente.

1.11.1.2. Clasificación Primaria

La clasificación primaria contempla procesos unitarios de lavado y clasificación tales como:

- a) **Pre-clasificación**, se lleva a cabo en zarandas horizontales de doble piso, aquí ingresa agua recirculada y también se

aspersa agua de salmuera con la finalidad de desagregar y facilitar la separación en húmedo. Este equipo tiene un tamaño de corte de 6 mm. El overzise o también llamado mineral grueso, se descarga en el tambor lavador, mientras que el underzise o mineral fino se lleva hacia la siguiente etapa de clasificación e hidrociclones.

- b) **Desagregado de mineral**, se realiza en un tambor lavador, el desagregado del mineral se da por atracción y fricción entre las partículas de fosfato, debido a la rotación del tambor, a este equipo también ingresa una corriente de agua recirculada para tener un flujo adecuado. La pulpa obtenida se descarga en zarandas de clasificación primaria.
- c) **Clasificación primaria por tamaño**, se lleva a cabo en zarandas horizontales de doble piso (ZARANDA MAVI), aquí ingresa agua de salmuera por aspersion. Este equipo tiene un tamaño de corte de 6 mm. El overzise o material grueso se considera como relave grueso y es enviado hacia una pila de almacenamiento temporal a través de una faja transportadora. Y el underzise o material fino se lleva hacia la siguiente etapa de clasificación en hidrociclones.
- d) **Clasificación primaria por fuerza centrífuga**, este proceso se lleva a cabo en los hidrociclones, donde la separación de las partículas se realiza por acción de la fuerza centrífuga y peso de las partículas. El overflow se deposita en un tanque como relave fino para su posterior descarte. Y el underflow se envía hacia las celdas de atricción para continuar con el proceso.
- e) **Limpieza de fosfato por atricción**, el underflow es recepcionado en las denominadas celdas de atricción para la limpieza superficial del fosfato por el roce entre

partículas ejercida por la agitación turbulenta en los equipos. La pulpa atriccionada se descarga en zarandas para su clasificación.

1.11.1.3. Clasificación Secundaria

La clasificación secundaria contempla procesos unitarios de clasificación centrífuga y por tamaños, tales como:

- a) **Clasificación secundaria por tamaños**, la pulpa atriccionada es recepcionada en zarandas horizontales de alta frecuencia (ZAF), a este equipo ingresa también agua de salmuera en aspersión, este equipo tiene un tamaño de corte de 0.8 mm. El overzise es considerado como relave grueso y es enviado a través de una faja transportadora hacia una pila de relaves temporal. Y el underzise es llevado hacia la siguiente etapa de clasificación en los hidrociclones secundarios.
- b) **Clasificación secundaria por fuerza centrífuga**, este proceso se lleva a cabo en los hidrociclones, donde la separación de las partículas se realiza por acción de la fuerza centrífuga y peso de las partículas. El overflow se deposita en un tanque para luego recircularlo al proceso de planta concentradora. Y el underflow se envía hacia los filtros.

1.11.1.4. Lavado, Filtrado y Despacho del Mineral

- a) **Lavado y filtrado**, esta etapa tiene por objetivo lavar el concentrado para eliminar la mayor cantidad de sales disueltas contenidas en el underflow, recepcionado en los filtros a través de una caja distribuidora y tuberías. El material es lavado con agua desalinizada que ingresa en

contracorriente al flujo de concentrado. El concentrado lavado y filtrado es descargado en fajas transportadoras que lo llevan hacia el silo de despacho de concentrado.

- b) **Despacho de concentrado**, el silo donde se almacena el concentrado húmedo tiene una capacidad de 200 a 280 tn. Desde aquí se despacha el mineral en camiones bi-tren para ser transportados hacia la zona de secado y puerto por la vía industrial.

1.11.1.5. Secado y Almacenamiento

- a) **Recepción de concentrado**, el concentrado se descarga en una tolva de recepción de camiones que tiene una capacidad de 110 m³.
- b) **Transporte de concentrado**, el concentrado se traslada hacia la planta de secado mediante alimentadores y fajas transportadoras sobre el terreno.
- c) **Recepción de concentrado en planta de secado**, el material llevado a través de las fajas transportadoras es recepcionado en un silo, el mismo que tiene dos salidas cada uno con su respectivo alimentador, para descargar en los secadores rotatorios.
- d) **Secado de concentrado**, el secado se realiza en dos hornos rotatorios. Se utiliza gas natural comprimido en esta etapa. La humedad final en promedio del concentrado seco es de 3%.
- e) **Almacenamiento de concentrado**, el concentrado seco es transportado a través de fajas transportadoras y un sistema de elevación, denominado “Elevador de canguilones”,

hacia un silo de almacenamiento que tiene una capacidad de 40 000 t y cuenta con 4 alimentadores en la parte inferior para su descarga.

1.11.1.6. Puerto

Desde el silo hacia el cargador de buques en el puerto, el concentrado seco es transportado a través de un sistema de alimentadores y fajas transportadoras. Las instalaciones de embarque en su conjunto tienen una capacidad de 3000 t/h.

Capítulo 2. Procedimiento metodológico

2.1. Validación del Método

Se desarrolló la validación del método siguiendo el Procedimiento: PETS-4081-46-001 DETERMINACIÓN DE P₂O₅ POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VIS del Laboratorio Químico-Metalúrgico de Compañía Minera Miski Mayo S.A.

2.1.1. Protocolo de Validación

2.1.1.1. OBJETIVO

✓ Objetivo General

- Validar el método de análisis de P₂O₅ por espectrofotometría UV-VIS.

✓ Objetivo Específico

- Determinar la validez del método analítico por medio de los siguientes parámetros estadísticos: linealidad, límite de detección, límite de cuantificación, exactitud, precisión, veracidad, robustez.

2.1.1.2. ALCANCE

Matriz: Muestras pulverizadas de roca fosfórica.

Analito: P₂O₅

Rango de Aplicación: Desde el límite de cuantificación hasta 40 mg/L (Valor relativamente superior en el que se encuentra el valor de concentración de las muestras pulverizadas de roca fosfórica).

2.1.1.3. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

✓ Equipos

- Espectrofotómetro, marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10 S UV-VIS, serie 2L5P101001
- Balanza analítica, marca Sartorius, modelo TE 2145, serie 25108996.
- Plancha de digestión.
- Campana extractora de gases.
- Lavadores de gases

✓ **Materiales**

- Celda de cuarzo de 1 cm.
- Vasos de precipitación de 150, 250 ml.
- Lunas de reloj de 75 mm.
- Fiolas de 100 ml, 250 ml y 2000 ml.
- Pipetas volumétricas: 5, 10, 20 ml.
- Bagueta de vidrio.
- Papel de filtro FilterLab N° 1250 o equivalente.
- Piseta de 250 ml o 500 ml.
- Papel toalla.
- Dispensadores de 10 y 20 ml.
- Papel tissue.
- Bombilla de goma.
- Embudos de polietileno.
- Vasos de polietileno

✓ **Reactivos**

- Ácido Nítrico p.a. 65 – 70 %, HNO_3 .
- Ácido Clorhídrico p.a. 36.5 – 38%, HCl .
- Monovanadato de Amonio p.a. NH_4VO_3
- Heptamolibdato de Amonio p.a. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- Acido Perclórico p.a. 69 – 72% HClO_4
- Agua desalinizada.
- Solución estándar de P_2O_5 preparada con roca fosfórica certificada (STD 694 – STD 22).

2.1.1.4. PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

PARAMETRO	APLICA	
	SI	NO
Límite Crítico	X	
Límite de Detección	X	
Límite de Cuantificación	X	
Veracidad	X	
Precisión por Repetibilidad	X	
Precisión por Reproducibilidad	X	
Linealidad	X	
Robustez	X	

Tabla 1 Parámetros de Validación para el Análisis Químico de P_2O_5 .

2.1.1.5.DESARROLLO DE LOS PARÁMETROS DE VALIDACIÓN

Preparación de soluciones

a. Preparación de reactivo molibdovanadato (reactivo de color)

- Disolver 2 g de Monovanadato de Amonio, NH_4VO_3 , en 250 ml de agua desalinizada caliente. Dejar enfriar por 15 min. Aprox.
- En campana extractora disolver 40 g de Heptamolibdato de Amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en 250 ml de agua desalinizada caliente. Dejar enfriar por 15 min. aprox.
- Dentro de campana extractora trasvasar la dilución fría de Monovanadato de Amonio en una fiola de 2 litros, agregar 250 ml de Ácido Perclórico, HClO_4 , agitar y dejar enfriar. Agregar la solución fría de Heptamolibdato de Amonio. Adicionar 200 ml de Ácido Perclórico. Agitar, enfriar y aforar.

b. Preparación de digestión ácida

- Dos partes de HNO_3 y una parte de HCl (proporción de 2:1).

c. Preparación de solución estándar de P_2O_5 , 1000 ppm de P_2O_5

- Pesar una cantidad del MRC Rock #22, de acuerdo a la tabla 4, Tabla corregida para la humedad (la tabla mostrada abajo dará la correcta cantidad de Rock #22 necesaria para 1000 mg de P_2O_5), la cual proveerá una solución conteniendo 1 mg de P_2O_5 por ml.
- Verter a un vaso de precipitado de 400 ó 600 ml. Agregar 80 ml de digestión ácida. Calentar hasta ebullición y continuar la digestión de la muestra por 15 minutos o hasta desaparecer los vapores fumantes.
- Enfriar, transferir a una fiola de 1L, diluir a volumen y homogenizar.
- Utilizar como EPP máscara full face con filtros para gases/vapores ácidos, lentes de seguridad luna clara, guantes de nitrilo, mandil manga larga, zapatos de seguridad punta de acero.

Humedad del Rock #22	Gramos de Rock #22
Base Seca	2.9895
0.5%	3.0045
1.0%	3.0197
1.2%	3.0258
1.3%	3.0289
1.4%	3.0319
1.5%	3.0350

Tabla 2. Tabla corregida para la humedad de Rock 22

d. Preparación de soluciones estándar de P₂O₅ para curvas patrón

- Se pipeteó 100 ml de la solución estándar de 1000 ppm de P₂O₅ y transferir a una fiola de 1L, diluir a volumen con agua desalinizada y agitar (solución estándar de 100 ppm de P₂O₅).
- Se transfirió una serie de alícuotas (5, 10, 20, 30 y 40 ml de la solución estándar de 100 ppm de P₂O₅) cada una a una fiola de 100 ml. Estas soluciones estándar equivalen a 0.005, 0.010, 0.020, 0.030 y 0.040 mg de P₂O₅ por ml, los cuales equivalen a 5, 10, 20, 30 y 40 % P₂O₅.
- Se agregó 20 ml de reactivo de color a cada solución, diluir a volumen con agua desalinizada, homogenizar y dejar reposar por 10 minutos.

Preparación de muestras

- **Muestra Patrón de referencia certificado 694 (STD 694):** Pesar 0.5 g de muestra patrón en balanza analítica SARTORIUS, TE 2145, serie 25108996.
- **Muestra Patrón de referencia certificado Rock N°22(STD 22):** Pesar 0.5 g de muestra patrón en balanza analítica SARTORIUS, TE 2145, serie 25108996.
- La muestra es pesada y transferida cuidadosamente (0.5 +/- 0.0010 g. de muestra) a un vaso de precipitado de 150 ml ó 250 ml. Se añade 20 ml de solución ácida (8 ml de HNO₃, 8 ml de H₂O desalinizada y 4 ml de HCl), asegurarse de cubrir con una luna de reloj, los vasos para evitar salpicaduras al momento de realizar la digestión. Se calienta hasta una ebullición lenta durante unos 15 minutos o hasta que desaparezcan los vapores nitrosos (vapores rojos). Se retira de la plancha caliente utilizando las pinzas metálicas y se deja enfriar dentro de campana extractora. Se trasvasa la muestra digestada cuidadosamente a una fiola de 250 ml y aforar a volumen con agua desalinizada homogenizando manualmente. Se procede al filtrado a través de un papel de filtro FilterLab N° 1250 o equivalente recogiendo el filtrado en un vaso de polipropileno. Se pipetea 1 alícuota de 5 ml en una fiola de 100 ml haciendo uso de una bombilla de goma. Añadir 50 ml de agua desalinizada, 20 ml de reactivo Molibdovanadato (Reactivo de Color), enrasar, homogenizar y dejar reposar 10 minutos luego realizar la lectura en el equipo Espectrofotómetro UV/VIS utilizando guantes de nitrilo para manipular la celda durante la lectura de cada muestra.

2.1.1.5.1. Límite Crítico:

Este parámetro se determinó utilizando blancos matriz, es decir, se siguió el procedimiento de acuerdo al método de análisis para la muestra, pero sin el analito. Se determinaron 10 repeticiones por cada analista.

2.1.1.5.2. Límite de Detección:

Se analizó de acuerdo a la determinación anterior, para identificar la concentración neta mínima detectable, con el valor de las 10 repeticiones anteriores por cada analista.

2.1.1.5.3. Límite de Cuantificación:

Se analizó de acuerdo a la determinación anterior, con el valor de las 10 repeticiones anteriores por cada analista.

2.1.1.5.4. Linealidad:

Se realizaron 2 corridas con el patrón de referencia certificado rock N°22, con 5 concentraciones diferentes (5, 10, 20, 30,40 mg/L) de solución estándar de P_2O_5 las mismas que se prepararon por dilución de solución estándar de 1000 ppm de P_2O_5 ., incluyendo 2 blancos matriz.

2.1.1.5.5. Exactitud:

Para determinar exactitud se evaluaron 2 parámetros, estos son: veracidad y precisión.

- **Veracidad**

Se realizaron 10 corridas por analista con el patrón de referencia certificado 694 y se determinó el sesgo entre el valor reportado y el valor determinado por medio del método analítico.

- **Precisión por repetibilidad**

Este parámetro permitió evaluar la precisión por cada analista. Para su determinación se realizaron 5 repeticiones por duplicado por cada analista bajo las mismas condiciones, misma muestra (STD 694), equipo, laboratorio, durante la misma semana de su guardia.

- **Precisión por reproducibilidad**

La precisión en términos de reproducibilidad se halló con el mismo método, mismo laboratorio, equipo, pero se utilizaron los datos reportados de todos los analistas.

2.1.1.5.6. Robustez:

Para este análisis se utilizó la prueba de Robustez de Younden y Steiner, con un patrón de referencia certificado STD 22. Haciéndose variar condiciones tales como: cantidad de ácidos (clorhídrico y nítrico) para la digestión; cantidad de reactivo de color, tiempo de acondicionamiento y analista.

- Volumen de HNO_3 cc: 7 y 9 ml.
- Volumen de HCl cc: 3 y 5 ml.
- Volumen de reactivo de color: 15 y 25 ml
- Analista: Carlos y Yulbert.

2.1.1.6. METODOLOGÍA DE ANÁLISIS

2.1.1.6.1. Límite Crítico:

Se determina con un nivel de confianza del 95%, con grado de libertad infinito, siendo el valor de $t = 1.645$. Después se calcula la desviación estándar y la media. Se utiliza las lecturas del blanco matriz.

$$LC = t(1-\alpha; v) * S_o \quad \text{Para: } t(0.05, \infty) \rightarrow 1.645 \quad LC = 1.645 * S_o$$

Dónde:

t = t-Student

$1-\alpha$ = probabilidad b

v = Grados de libertad

S_o = Desviación estándar de las lecturas del blanco matriz. (Duffau, 2010, p.34)

2.1.1.6.2. Límite de Detección:

Con el propósito de la validación, normalmente es suficiente con proveer un valor aproximado del LOD, es decir el nivel en el cual la detección del analito se vuelve problemática. Para este propósito será normalmente suficiente el enfoque de “3S”. (Morillas, 2016, p.34)

$$LOD = \bar{X} + 3S$$

Donde:

LOD = Límite de detección

\bar{X} = Media

S = Desviación estándar

2.1.1.6.3. Límite de Cuantificación:

En la práctica, el LOQ se calcula de acuerdo a la mayoría de las convenciones como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenida a niveles bajos multiplicada por un factor, kQ . El valor por defecto para kQ es 10 según IUPAC. (Morillas, 2016, p.34)

$$LOQ = \bar{X} + 10S$$

LOQ = Límite de cuantificación

\bar{X} = Media

S = Desviación estándar

2.1.1.6.4. Linealidad:

Este parámetro se evaluó estableciendo la curva de calibración, graficándose los datos de concentración conocida del material certificado de referencia (x), versus la lectura de la respuesta (y). Se determinó la proporcionalidad y la linealidad a través de la recta de regresión lineal, cuyo criterio de aceptación fue el coeficiente de correlación $r \geq 0.99$ y el coeficiente de determinación $r^2 \geq 0.99$. También se realizó el test de linealidad a través del coeficiente de variación de los factores de respuesta.

2.1.1.6.5. Exactitud:

Este parámetro se evaluó en términos de veracidad y precisión.

- Veracidad

Mide la coincidencia existente entre el valor de referencia aceptado y el valor promedio obtenido de varias mediciones.

Este parámetro se ha determinado a través del sesgo.

El sesgo es la diferencia entre la expectativa relativa a los resultados de un ensayo o a una medición, y el valor verdadero.

$$s = X - X_a$$

Donde:

s: Sesgo

X: lectura obtenida o valor promedio de las lecturas obtenidas.

X_a: Valor asignado, valor certificado del material de referencia o valor esperado.

Para evaluar el sesgo, se debe realizar la prueba t, en la cual $t_{obs} < t_{crit}$:

$$t_{calc} = \frac{|X - X_a|}{S/\sqrt{n}}$$

Donde:

t_{calc}: t observado o calculado.

X_a: Valor esperado o valor certificado en concentración.

X: Promedio de valores leídos u observado en concentración.

S: Desviación estándar

n: Número de lecturas o valores observados.

Buscar t- Student teorico en tabla para grados de libertad (v) y el porcentaje de seguridad deseado (1-α) para un error β.

Usualmente se trabaja con un valor de 0,05. (Duffau, 2010, p.38)

- Precisión por repetibilidad

Para este parámetro se encontró la precisión para cada analista, y la evaluación se realizó a través del análisis de varianzas (ANOVA).

La idea central del “análisis de varianza” (ANOVA) es que cuando en una serie de datos replicados estos se pueden agrupar de una misma manera, por ejemplo, por analista, instrumento, día, laboratorio, método, etc., la varianza total en la serie completa se puede representar como la combinación de las varianzas (S^2) entre grupos y dentro de los grupos.

En la tabla 1 siguiente se muestra la forma general de una tabla ANOVA de un factor, para un total de N resultados, distribuidos en p grupos de n observaciones y con v grados de libertad. Cada línea de la tabla hace referencia a una fuente de variación distinta. La primera fila responde a la variación entre las medidas de los grupos, la segunda describe la variación dentro de los grupos y la tercera describe la variación del conjunto de los datos en su totalidad. Las hojas de cálculo proporcionan los valores de F y F crítico. (Morillas, 2016, p.52)

Tabla 3. Tabla ANOVA

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SS)	v	Cuadrado Medio (MS)	F	F_{crit}
Entre grupos	SS_e	$p-1$	$MS_e=SS_e/(p-1)$	MS_e/MS_i	
Intra grupos (residuales)	SS_i	$N-p$	$MS_i=SS_i/(N-p)$		
Total	$SS_{total}=SS_e+SS_i$	$N-1$			

Suma total de los cuadrados

$$SS_T = \sum \sum X_i^2 - \frac{(\sum \sum X)^2}{N}$$

Grados de libertad totales: (N-1)

Suma cuadrados entre grupos

$$SS_e = \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} + \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} - \frac{(\sum \sum X)^2}{N}$$

Grados de libertad entre grupos: (p-1)

p= Número de sub- grupos

Suma de los cuadrados residuales o dentro del grupo

$$SS_i = SC_T - SS_e$$

Grados de libertad dentro del grupo (N-p):

Una vez realizados los cálculos se realiza la prueba de F (de Fisher). Prueba en la que el estadístico utilizado sigue una distribución F si la hipótesis nula no puede ser rechazada. Para nuestro caso la hipótesis nula $H_0=$ es que la desviación estándar de dos poblaciones normalmente distribuidas son iguales, donde el criterio de aceptación es $F < F_{crit}$, lo que indica que no existen diferencias significativas entre las varianzas de los grupos.

- Precisión por reproducibilidad

La precisión por reproducibilidad se evaluó utilizando también el análisis de varianza mostrado en la determinación anterior, pero para este caso se tomó todos los datos de los cuatro analistas.

2.1.1.6.6. Robustez:

En este parámetro se aplicó el test de Youden y Steiner. Este procedimiento permite evaluar el efecto de 7 variables con sólo 8 análisis de una muestra. Para nuestra evaluación hemos elegido 5 efectos. Y el análisis de este test es como sigue:

Tabla 4. Test de Youden y Steiner para determinación de Robustez.

Valor de la condición variable	Análisis							
Clave	1	2	3	4	5	6	7	8
A,a	A	A	A	A	a	a	a	a
B,b	B	B	B	b	B	b	b	b
C,d	C	c	C	c	C	c	C	c
D,d	D	D	d	d	d	d	D	D
E,e	E	e	E	e	e	E	e	E
Resultado	s	t	u	v	w	x	y	z

A partir de los resultados puede calcularse el efecto de cada una de las variables haciendo la media de los cuatro análisis que contienen la variable en su valor más alto (mayúscula) y aquellas que corresponden al valor más bajo (minúscula).

Así, para evaluar el efecto de la primera variable obsérvese que:

$$\frac{s + t + u + v}{4} = \frac{4A}{4} = A \quad y, \quad \frac{w + x + y + z}{4} = \frac{4a}{4} = a$$

Es decir, la media de los resultados (s + t + u + v) equivalen a “A” porque las seis restantes variables presentes en estos cuatro resultados se anulan entre sí como consecuencia de que existen siempre dos mayúsculas y dos minúsculas de cada variable. Análogamente, la media de los resultados (w + x + y + z) equivalen a “a”.

Para cualquier otra variable se puede proceder de manera similar.

Como criterio de aceptación para la robustez del método se considera que la diferencia entre el valor 1 y el valor 2 sea superior

a la raíz de 2 de la desviación estándar de la precisión del método (s), es decir:

$$(X_1 - X_2) < \sqrt{2}S$$

(Duffau, 2010, p. 46)

2.1.1.6.6.7. Incertidumbre :

La incertidumbre se determinó después de hacer una serie de verificaciones a los materiales, equipos, que puedan ser los principales contribuidores de incertidumbre.

2.1.1.6.6.7.1. Verificación de la balanza:

La verificación se realiza diariamente y para el cálculo de incertidumbre se tomó un registro de 28 días. Ver **Anexo 3**. Registro de verificación de balanza de P2O5 – Cod. 25108996.

2.1.1.6.6.7.2. Verificación de dosificadores:

Se realizó el control de volumen de los 4 dispensadores del área de fósforo, se determinó el volumen real de cada uno de ellos, dispensando 10 veces su volumen al 100% de capacidad y luego se pesó. Ver **Anexo 4**. Control de volumen (calibrar) del dispensador de Ácido Nítrico de 10 mL. **Anexo 5**. Control de volumen (Calibrar) del dispensador de ácido clorhídrico de 10 mL. **Anexo 6**. Control de Volumen (Calibrar) del dispensador de Reactivo de color de 50 mL. Y **Anexo 7**. Control de volumen (Calibrar) del dispensador de ácido perclórico de 50 mL. Para el factor de corrección se utilizó el **Anexo 8**. Factor de corrección de temperatura.

Una vez encontrado el volumen real de los dispensadores se procedió a hacer el ajuste necesario de acuerdo al manual de los respectivos dispensadores para evitar sobreadiciones. Ver **Anexo 9**. Ajuste del dispensador de Ácido Nítrico de 10 mL. **Anexo 10**. Ajuste del dispensador de Ácido Clorhídrico de 10 mL. . **Anexo 11**. Ajuste del dispensador de Reactivo de color de 50 mL. **Anexo 12**. Ajuste del dispensador Ácido Perclórico de 50 mL.

2.1.1.6.6.7.3. Verificación de fioas de 100 mL.

Se verificó 84 fioas de 100 mL correspondientes al área de fósforo y se encontró tanto el volumen real como la incertidumbre expandida de cada una de ellas, de acuerdo al **Anexo 13**. Verificación de Fiola No.001, y se rotularon para su trazabilidad. En el **Anexo 24** se muestran los resultados de las 84 fioas. Para su control se hizo su grafica de control, ver **Anexo 25** y aquellas que estuvieron fuera de los límites, se descartaron ya que se comprobó que afectan en los resultados entre 0.22 y 0.37%.

2.1.1.6.6.7.4. Verificación de Fioas de 250 mL.

Se verificó 80 fioas de 250 ml correspondientes al área de fósforo y se encontró tanto el volumen real como la incertidumbre expandida de cada una de ellas, de acuerdo al **Anexo 26**. Verificación de Fiola No.002 de 250 mL., y se rotularon para su trazabilidad. En el **Anexo 54**, se muestran los resultados de las 80 fioas.

Para su control se hizo su grafica de control, ver **Anexo 36** y aquellas que estuvieron fuera de los límites, se descartaron ya que se comprobó que afectan en los resultados entre 0.22 y 0.37%

2.1.1.6.6.7.5. Verificación de Pipeta de 5 mL.

Se verificó 2 pipetas de 5 ml correspondientes al área de fósforo y se encontró tanto el volumen real como la incertidumbre expandida de cada una de ellas, de acuerdo al **Anexo 38**. Verificación de Pipeta No.001, y se rotularon para su trazabilidad. En el **Anexo 40**, se muestran los resultados de las 2 pipetas.

Capítulo 3. Cálculos y resultados

3.1. Límites

- Límite Crítico
- Límite de Detección
- Límite de Cuantificación

Tabla 5. Resultados de concentración en muestras blanco. Si $t(0,05;\infty) \rightarrow 1,645$

Analista	Absorbancia	Muestras Blanco										Promedio	Desv. Estándar	Lim. Crítico	Lim. Detección	Lim. Cuantificación
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10					
Rider	-0,044	0,010	0,010	0,010	0,010	-0,040	0,060	0,020	-0,070	0,020	0,000	0,003	0,035	0,058	0,109	0,356
Carlos	-0,043	-0,010	-0,010	-0,020	-0,020	0,010	-0,020	-0,020	-0,020	-0,020	-0,020	-0,015	0,010	0,016	0,044	0,112
Yulber	-0,042	0,010	-0,010	0,020	-0,020	0,010	-0,020	-0,010	0,020	-0,020	-0,020	-0,004	0,010	0,028	0,055	0,175
Roberto	-0,044	0,020	-0,020	-0,010	-0,020	0,020	0,020	-0,010	0,000	0,000	-0,010	-0,001	0,016	0,026	0,049	0,161
General	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,004	0,022	0,036	0,070	0,224

3.2. Linealidad

A. DETERMINACIÓN DE LA PROPORCIONALIDAD Y DE LA LINEALIDAD

A.1. RECTA DE REGRESIÓN LINEAL

Tabla 6. Cálculos y resultados obtenidos del estudio de linealidad

	Concentración (mg/L) – X	Absorbancia (abs) - Y	XY	X ²	Y ²
	0	0,000	0	0	0,000
	0	0,000	0	0	0,000
	5	0,057	0	25	0,003
	5	0,060	0	25	0,004
	10	0,117	1	100	0,014
	10	0,120	1	100	0,014
	20	0,238	5	400	0,057
	20	0,241	5	400	0,058
	30	0,356	11	900	0,127
	30	0,360	11	900	0,130
	40	0,482	19	1600	0,232
	40	0,480	19	1600	0,230
Σ	210	2,511	72	6050	0,869
P	18	0,209			

Σ= Sumatoria/ P= Promedio

X= Concentración (variable independiente, no sujeta a errores indeterminados)

Y= Absorbancia

Fórmula para hallar b:

$$b = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} = 0,0120$$

Fórmula para hallar a:

$$a = \frac{\sum y - b \sum x}{n} = -0,0011$$

Ecuación:

$$y = bx + a$$

$$y = 0,0120x - 0,0011$$

B. INTERPRETACIÓN ESTADÍSTICA DE LA REGRESIÓN LINEAL

a) Coeficiente de Correlación (r)

$$r = \frac{\sum xy - \frac{\sum x \sum y}{n}}{\sqrt{\left(\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}\right) \left(\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}\right)}}$$

$$r = 0,999949$$

b) Coeficiente de Determinación (r^2)

$$r^2 = 0,999898$$

c) Test de Linealidad

- Coeficiente de variación de los factores de respuesta

Tabla 7. Cálculos y resultados obtenidos del coeficiente de variación de los factores de respuesta

x (mg/L)	y (ml)	f(y/x)	Promedio	s	s ²
0	0,00	-	-	-	-
0	0,00	-			
5	0,06	0,0114	0,0117	0,0004	0,00000018
5	0,06	0,0120			
10	0,12	0,0117	0,0119	0,0002	0,00000005
10	0,12	0,0120			
20	0,24	0,0119	0,0120	0,0001	0,00000001
20	0,24	0,0121			
30	0,36	0,0119	0,0119	0,0001	0,00000001
30	0,36	0,0120			
40	0,48	0,0121	0,0120	0,0000	0,00000000
40	0,48	0,0120			

Media de f

$$f = 0,0119$$

Desviación estándar de f

$$sf = 0,000204$$

Coeficiente de variación de f

$$\left(\frac{sf}{f}\right) \times 100 = 1,718$$

En una calibración lineal los factores de respuesta deben ser semejantes entre sí y cercano al valor de la pendiente. Coeficientes de variación superiores al 5% indican falta de linealidad.

- Significación estadística de la variación de la pendiente b (Hipótesis nula: b= 0)

Test de Linealidad de la pendiente b:

Varianza

$$s^2_{y,x} = \frac{\sum y^2 - a \sum y - b \sum xy}{n - 2} = 3,509 \times 10^{-6} \therefore s_{x,y} = 0,0018732$$

$$S^2_b = \frac{S^2_{y,x}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}} = 1,477 \times 10^{-9} \therefore S_b = 3,844 \times 10^{-5}$$

$$\rightarrow S_b \text{ rel. (\%)} = \frac{S_b \times 100}{b} = 0,31972$$

Límites de confianza

$$b \pm tS_b = 0,0120 \pm 2,228 * 3,8438 \times 10^{-5}$$

$$b \pm tS_b = 0,0120 \pm 8,5639 \times 10^{-5} \text{ (Entre } 0,01194 \text{ y } 0,01202)$$

El valor 2,228 es el valor de t para 12-2 grados de libertad y $\alpha=0,05$ (intervalo de confianza del 95%)

Test de t

$$t_{exp} = \frac{|b|}{S_b} = 312,769$$

$$t_{exp} > t_{tablas}$$

Este valor tan alto indica que la probabilidad de ser $b \neq 0$ es muy elevado.

Si fuera $b=0$ significaría que la recta es paralela al eje de las abscisas y no habría regresión.

d) Test de Proporcionalidad

- Significación estadística de la varianza del término independiente a (Hipótesis nula: $a=0$)

Varianza

$$S^2_a = S^2_b \frac{\sum x^2}{n} = 7,449 \times 10^{-7}$$

$$S_a = 0,000863$$

$$S_a \text{ rel. (\%)} = \frac{S_a \times 100}{|a|} = 75,92$$

Límites de confianza

$$a \pm tS_a = -0,0011 \pm 2,228 * 0,0008$$

$$a \pm tS_a = -0,0011 \pm 0,001923 \text{ (Entre } -0,00094 \text{ y } -0,00306)$$

Como estos límites no incluyen el cero, el método analítico presenta sesgo, es decir, no se cumple la condición de proporcionalidad.

El valor 2,228 es el valor de t para 12-2 grados de libertad y $\alpha=0,05$ (intervalo de confianza del 95%)

Test de t

$$t_{exp} = \frac{|a|}{S_a} = 1,3172$$

$$t_{exp} < t_{tablas}$$

Este valor indica que la probabilidad de ser $a \neq 0$ no es elevada.
Si $a=0$, significa que la recta no pasa por el origen de las coordenadas.

C. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA RECTA DE REGRESIÓN

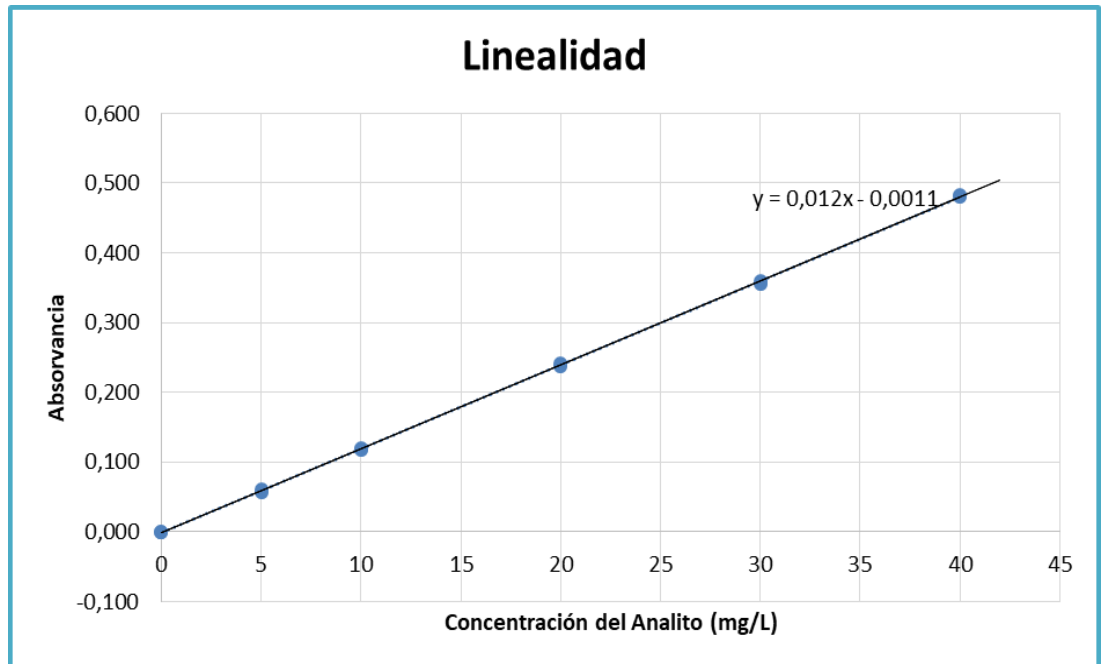


Figura 8. Representación Gráfica de la linealidad

3.3. Exactitud

3.3.1. Veracidad

Tabla 8. Concentración de las muestras del estándar STD 694.

Analista	Muestra STD 694										Promedio	Des. Estándar	Sesgo	Porcentaje
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Carlos	30,18	30,12	30,18	30,21	30,24	30,36	30,28	30,16	30,25	30,19	30,22	0,07	0,02	0,06
Yulber	30,22	30,35	30,31	30,28	30,4	30,28	30,39	30,25	30,34	30,33	30,32	0,06	0,11	0,38
Rider	30,14	30,23	30,11	30,30	30,16	30,11	30,13	30,12	30,11	30,29	30,17	0,08	-0,03	0,10
Roberto	30,35	30,04	30,02	30,37	30	30,35	30,32	30,33	30,4	30	30,22	0,18	0,02	0,06
Análisis General	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30,23	0,12	0,03	0,10

Para evaluar el sesgo, se debe realizar la prueba de t, en la cual $t_{obs} < t_{crit}$:

$$t_{cal} = \frac{|X_a - X|}{S/\sqrt{n}} = \frac{|30,20 - 30,23|}{0,115/\sqrt{40}} = 1,651$$

Se desea establecer si existe diferencia significativa entre el valor obtenido de la experiencia analítica y el valor de referencia. Entonces, para determinar el t teórico o crítico para grados de libertad de n-1, un valor $\alpha=0,05$ y 2 colas, se extrae de tabla t crítico, cuyo valor es 2.021. Se cumple que $t_{cal} < t_{tablas}$.

3.3.2. Precisión

3.3.2.1. Precisión por repetibilidad

Tabla 9. Cálculos de precisión por repetibilidad a partir de los datos de concentración del analista Carlos.

Nº de observaciones	Lectura 1 (X ₁)	Lectura 2 (X ₂)	X ₁ ²	X ₂ ²
1	30,18	30,12	910,8324	907,2144
2	30,18	30,21	910,8324	912,6441
3	30,24	30,36	914,4576	921,7296
4	30,28	30,16	916,8784	909,6256
5	30,25	30,19	915,0625	911,4361
Σ	151,13	151,04	4568,0633	4562,6498
ΣΣ X _i	-	302,17	ΣΣ X _i ²	9130,7131

Suma total de los cuadrados

$$SS_T = \sum \sum X_i^2 - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,0422$$

Grados de libertad totales: (N-1) = 9

Suma de cuadrados entre grupos

$$SS_e = \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} + \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,00081$$

Grados de libertad entre grupos: (p-1) = 4

p= Número de sub-grupos

Suma de los cuadrados residuales o dentro del grupo

$$SS_i = SS_T - SS_e = 0,0414$$

Grados de libertad dentro del grupo: (N-p) = 5

Resumiendo se obtiene:

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SS)	v	Cuadrado Medio (MS)	F	F _{crit}
Entre grupos	0,0008	4	0,0002	0,0245	5,4095
Intra grupos (residuales)	0,0414	5	0,0083		
Total	0,0422	9			

Se procede a calcular el F_{crit} y el F_{cal} .

Se observa que $F_{\text{crit}} > F_{\text{cal}}$. Por lo tanto se concluye que no hay diferencias significativas entre los resultados del analista Carlos, lo que nos indica que **presenta precisión entre estos**.

Tabla 10. Cálculos de precisión por repetibilidad a partir de los datos de concentración del analista Yulber.

Nº de observaciones	Lectura 1 (X_1)	Lectura 2 (X_2)	X_1^2	X_2^2
1	30,22	30,35	913,2484	921,1225
2	30,31	30,28	918,6961	916,8784
3	30,40	30,28	924,1600	916,8784
4	30,39	30,25	923,5521	915,0625
5	30,34	30,33	920,5156	919,9089
Σ	151,66	151,49	4600,1722	4589,851
$\Sigma \Sigma X_i$	-	303,15	$\Sigma \Sigma X_i^2$	9190,023

Suma total de los cuadrados

$$SS_T = \sum \sum X_i^2 - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,0307$$

Grados de libertad totales: $(N-1) = 9$

Suma de cuadrados entre grupos

$$SS_e = \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} + \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,00289$$

Grados de libertad entre grupos: $(p-1) = 4$

p = Número de sub-grupos

Suma de los cuadrados residuales o dentro del grupo

$$SS_i = SS_T - SS_e = 0,0278$$

Grados de libertad dentro del grupo: $(N-p) = 5$

Resumiendo se obtiene:

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SS)	v	Cuadrado Medio (MS)	F	F _{crit}
Entre grupos	0,0029	4	0,0007	0,1301	5,4095
Intra grupos (residuales)	0,0278	5	0,0056		
Total	0,0307	9			

Se procede a calcular el F_{crit} y el F_{cal}.

Se observa que F_{crit}>F_{cal}. Por lo tanto se concluye que no hay diferencias significativas entre los resultados del analista Yulber, lo que nos indica que **presenta precisión entre estos**.

Tabla 11. Cálculos de precisión por repetibilidad a partir de los datos de concentración del analista Rider

Nº de observaciones	Lectura 1 (X ₁)	Lectura 2 (X ₂)	X ₁ ²	X ₂ ²
1	30,14	30,23	908,4196	913,8529
2	30,11	30,30	906,6121	918,09
3	30,16	30,11	909,6256	906,6121
4	30,13	30,12	907,8169	907,2144
5	30,11	30,29	906,6121	917,4841
Σ	150,65	151,05	4539,0863	4563,2535
ΣΣ X _i	-	301,7	ΣΣ X_i²	9102,3398

Suma total de los cuadrados

$$SS_T = \sum \sum X_i^2 - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,0508$$

Grados de libertad totales: (N-1) = 9

Suma de cuadrados entre grupos

$$SS_e = \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} + \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,016$$

Grados de libertad entre grupos: (p-1) = 4

p= Número de sub-grupos

Suma de los cuadrados residuales o dentro del grupo

$$SS_i = SC_T - SS_e = 0,0348$$

Grados de libertad dentro del grupo: (N-p) = 5

Resumiendo se obtiene:

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SS)	v	Cuadrado Medio (MS)	F	F _{crit}
Entre grupos	0,0160	4	0,0040	0,5747	5,4095
Intra grupos (residuales)	0,0348	5	0,0070		
Total	0,0508	9			

Se procede a calcular el F_{crit} y el F_{cal}.

Se observa que F_{crit} > F_{cal}. Por lo tanto se concluye que no hay diferencias significativas entre los resultados del analista Rider, lo que nos indica que **presenta precisión entre estos**.

Tabla 12. Cálculos de precisión por repetibilidad a partir de los datos de concentración del analista Roberto.

Nº de observaciones	Lectura 1 (X ₁)	Lectura 2 (X ₂)	X ₁ ²	X ₂ ²
1	30,35	30,04	921,12	902,40
2	30,02	30,37	901,20	922,34
3	30,00	30,35	900,00	921,12
4	30,32	30,33	919,30	919,91
5	30,40	30,00	924,16	900,00
Σ	151,09	151,09	4565,7853	4565,77
ΣΣ X _i	-	302,18	ΣΣ X _i ²	9131,555

Suma total de los cuadrados

$$SS_T = \sum \sum X_i^2 - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,2800$$

Grados de libertad totales: (N-1) = 9

Suma de cuadrados entre grupos

$$SS_e = \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} + \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,000$$

Grados de libertad entre grupos: $(p-1) = 4$

p = Número de sub-grupos

Suma de los cuadrados residuales o dentro del grupo

$$SS_i = SC_T - SS_e = 0,27996$$

Grados de libertad dentro del grupo: $(N-p) = 5$

Resumiendo se obtiene:

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SS)	v	Cuadrado Medio (MS)	F	F _{crit}
Entre grupos	0,00000	4	0,0000	0,00	5,4095
Intra grupos (residuales)	0,2800	5	0,0560		
Total	0,2800	9			

Se procede a calcular el F_{crit} y el F_{cal} .

Se observa que $F_{crit} > F_{cal}$. Por lo tanto se concluye que no hay diferencias significativas entre los resultados del analista Roberto, lo que nos indica que **presenta precisión entre estos**.

3.3.2.2. Precisión por reproducibilidad

Tabla 13. Cálculos de precisión por reproducibilidad a partir de los datos de concentración.

Nº de observaciones	Lectura 1 (X ₁)	Lectura 2 (X ₂)	X ₁ ²	X ₂ ²
1	30,18	30,12	910,83	907,21
2	30,18	30,21	910,83	912,64
3	30,24	30,36	914,46	921,73
4	30,28	30,16	916,88	909,63
5	30,25	30,19	915,06	911,44
6	30,22	30,35	913,25	921,12
7	30,31	30,28	918,70	916,88
8	30,40	30,28	924,16	916,88
9	30,39	30,25	923,55	915,06
10	30,34	30,33	920,52	919,91
11	30,14	30,23	908,42	913,85
12	30,11	30,30	906,61	918,09
13	30,16	30,11	909,63	906,61
14	30,13	30,12	907,82	907,48
15	30,11	30,29	906,61	917,48
16	30,35	30,04	921,12	902,40
17	30,02	30,37	901,20	922,34
18	30,00	30,35	900,00	921,12
19	30,32	30,33	919,30	919,91
20	30,40	30,00	924,16	900,00
Σ	604,53	604,67	18273,11	18281,5
ΣΣ X _i	-	1209,2	ΣΣ X_i²	36554,6

Suma total de cuadrados:

$$SS_T = \sum \sum X_i^2 - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,515$$

Grados de libertad totales: (N-1) = 39

Suma de cuadrados entre grupos:

$$SS_e = \frac{(\sum X_1)^2}{n_1} + \frac{(\sum X_2)^2}{n_2} + \dots - \frac{(\sum \sum X)^2}{N} = 0,0005$$

Grados de libertad entre grupos: (p-1) = 19

Suma de los cuadrados residuales o dentro del grupo:

$$SS_i = SS_T - SS_e = 0,5145$$

Grados de libertad dentro del grupo: $(N-p) = 20$

Resumiendo se obtiene:

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SS)	v	Cuadrado Medio (MS)	F	F _{crit}
Entre grupos	0,0005	19	MS _e = 0,0000	0,001	3,2449
Intra grupos (residuales)	0,5145	20	MS _i = 0,0257		
Total	0,5150	39			

Se procede a calcular el F_{crit} y el F cal.

Se observa que F_{crit}>F_{cal}. Por lo tanto se concluye que no hay diferencias significativas entre los resultados, lo que nos indica que **el método es preciso.**

Para determinar Límites de confianza individual (95%):

Tabla 12. Resumen de datos de la Tabla 11.

	Promedio (\bar{x})	Desv. Estándar (s)	Coefficiente de Variación (cv)	Varianza (s^2)	Valor Max.	Valor Min.
Lectura 1 (X_1)	30,23	0,1216	0,40 %	0,0148	30,40	30,00
Lectura 2 (X_2)	30,23	0,1108	0,37 %	0,0123	30,37	30,00
General	30,23	0,1149	0,38 %	0,0132	30,40	30,00

Se determina el límite de confianza siguiendo la ecuación: $\bar{x} \pm ts$, con $t = 2,021$ y $\alpha = 0,05$,

De ello se tiene: LC ind. = $30,23 \pm 2,021 \cdot 0,1149$

Por lo tanto, Lim. Máximo = 30,46

Lim. Mínimo = 30,00

Los límites de confianza indican que el 95% de los análisis de analito, estuvieron entre 30,46 y 30,00% de concentración.

3.4. Robustez

Tabla 14. Parámetros a variar para el análisis de robustez.

Parámetros	Valor 1	Valor 2
Cantidad de Ácido nítrico -HNO₃ (CC) (mL)	A = 7	a = 9
Cantidad de Ácido Clorhídrico -HCl (CC) (mL)	B = 3	b = 5
Cantidad de reactivo de color (mL)	C = 15	c = 25
Tiempo de Acondicionamiento (min.)	D = 5	d = 15
Analista	E = Carlos	e = Yulber

Tabla 15. Distribución de datos para el análisis de robustez por el método de Youden y Steiner.

Valor de la condición	Análisis							
Clave	1	2	3	4	5	6	7	8
A,a	7	7	7	7	9	9	9	9
B,b	3	3	3	5	3	5	5	5
C,c	15	25	15	25	15	25	15	25
D,d	5	5	15	15	15	15	5	5
E,e	Carlos	Yulber	Carlos	Yulber	Yulber	Carlos	Yulber	Carlos
Resultado	32,97	33,4	32,88	33,31	33,03	33,27	32,98	33,28

Como criterio de aceptación para la robustez del método se considera que la diferencia entre el valor 1 y el valor 2 sea superior a raíz de 2 de la desviación estándar de la precisión del método (s), es decir:

$$(X_1 - X_2) < \sqrt{2}S$$

Donde: $\sqrt{2}S = \sqrt{2} * 0,115 = 0,163$

Tabla 16. Promedio, diferencia y comparación entre los valores X_1 y X_2 .

Condición Variable		Resultados		Diferencia	Comparación
Valor X_1	Valor X_2	Promedio X_1	Promedio X_2	$\Delta(X_1-X_2)$	$\Delta < \sqrt{2}S$
A	a	33,14	33,14	0,00	No sensible a variable
B	b	33,07	33,21	0,14	No sensible a variable
C	c	32,97	33,32	0,35	Sensible a variable
D	d	33,16	33,12	0,04	No sensible a variable
E	e	33,10	33,18	0,08	No sensible a variable

3.5. Incertidumbre

3.5.1. Especificación del mensurando

Determinar la cantidad en % de P_2O_5 presente en la muestra de roca fosfórica de Compañía Minera Miski Mayo S.R.L.

$$\%P_2O_5 = \frac{(Lectura\ UV - Lectura\ BK) * V}{W_{muestra} * 10000} * fd$$

$$fd = \frac{V_{Aforo}}{V_{Alícuota}}$$

$W_{muestra}$ = Peso de muestra, g.

Lectura UV = Lectura obtenida de la muestra en el espectrofotómetro UV.

Lectura BK = Lectura obtenida del blanco en el espectrofotómetro UV.

V = Volumen de Aforo (250 ml).

fd = Factor de Dilución (100/5 = 20)

3.5.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre

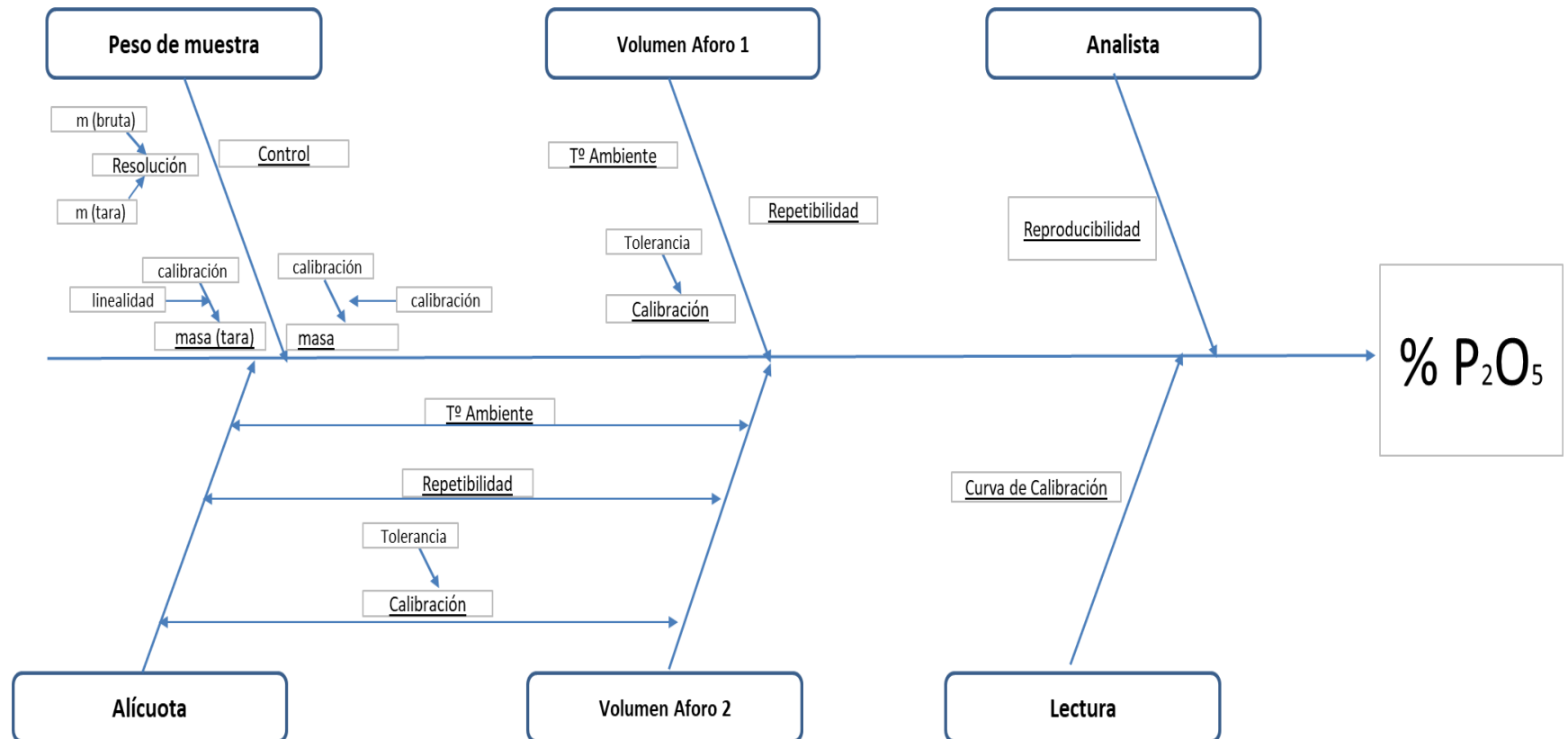


Figura 9. Diagrama Causa – efecto para identificar las principales fuentes de incertidumbre.

3.5.3. Estimación de la incertidumbre estándar de cada fuente de incertidumbre

3.5.3.1. Peso de Muestra

Peso de muestra (W_m): 0,500 g

a) Incertidumbre estándar por calibración:

Tolerancia por calibración (linealidad)

Tipo de Distribución: Rectangular

$$u_{cal} = \sqrt{0,0000000074^2 + 0,0000000000097 * W_m^2}$$

$$u_{cal} = \sqrt{0,0000000074^2 + 0,0000000000097 * 0,500^2}$$

$$u_{cal} = 0,0000$$

*Formula obtenida del certificado de calibración de la balanza.

b) Incertidumbre estándar por lectura en escala digital:

Tolerancia por lectura (resolución digital): 0,0001

Tipo de Distribución: Rectangular

$$u_{lec} = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,0001$$

c) Incertidumbre estándar por control interno:

Desviación estándar media (g): 0,000139917

$$u_{ctrlinterno} = \frac{0,0001}{\sqrt{28}} = 0,0000$$

Calculo de la incertidumbre:

$$u_{w_m} = \sqrt{2 * u_{cal}^2 + 2 * u_{lec}^2 + u_{ctrlinterno}^2}$$

$$u_{w_m} = 0,0001$$

3.5.3.2. Volumen de Aforo 1

Volumen de la Fiola: 250 mL

a) Incertidumbre estándar por verificación

Tipo de Incertidumbre: A

Calculo de la incertidumbre:

$$u_{A1} = 0,0495$$

Este dato es el promedio de las incertidumbres estándar de cada fiola verificada. Revisar **Anexo 36**.

3.5.3.3. Analista

- a) Incertidumbre estándar por Analista 1- Carlos Alvarez:

Tipo de incertidumbre: A

$$u_{A1} = \frac{\delta}{\sqrt{n}}$$

$$u_{A1} = \frac{0,068}{\sqrt{10}}$$

$$u_{A1} = 0,0217$$

- b) Incertidumbre estándar por Analista 2 – Yulber Gómez:

Tipo de incertidumbre: A

$$u_{A2} = \frac{\delta}{\sqrt{n}}$$

$$u_{A2} = \frac{0,058}{\sqrt{10}}$$

$$u_{A2} = 0,0185$$

- c) Incertidumbre estándar de Analista 3 – Rider Hidalgo:

Tipo de incertidumbre: A

$$u_{A3} = \frac{\delta}{\sqrt{n}}$$

$$u_{A3} = \frac{0,075}{\sqrt{10}}$$

$$u_{A3} = 0,0238$$

- d) Incertidumbre estándar por Analista 4 – Roberto Bayona:

Tipo de incertidumbre: A

$$u_{A4} = \frac{\delta}{\sqrt{n}}$$

$$u_{A4} = \frac{0,176}{\sqrt{10}}$$

$$u_{A4} = 0,0558$$

Calculo de Incertidumbre de Analista:

$$u_A = \sqrt{u_{A1}^2 + u_{A2}^2 + u_{A3}^2 + u_{A4}^2}$$

$$u_A = \sqrt{0,0217^2 + 0,0185^2 + 0,0238^2 + 0,0558^2}$$

$$u_A = 0,0670$$

3.5.3.4. Alícuota

Volumen de la Pipeta: 5 mL

b) Incertidumbre estándar por verificación

Calculo de la incertidumbre:

$$u_{A1} = 0,0101$$

Este dato es el promedio de las incertidumbres estándar de cada pipeta verificada. Revisar **Anexo 40**.

3.5.3.5. Volumen de Aforo 2

Volumen de la Fiola: 100 mL

c) Incertidumbre estándar por verificación

Tipo de Incertidumbre: A

Calculo de la incertidumbre:

$$u_{A1} = 0,0311$$

Este dato es el promedio de las incertidumbres estándar de cada fiola verificada. Revisar **Anexo 24**.

3.5.3.6. Lectura

a) Incertidumbre estándar de regresión lineal:

Tabla 17. Parámetros de Calibración.

STDS	PUNTOS (ppm)	ABS1	ABS2	Promedio
STD1	5	0,0570	0,0600	0,0585
STD2	10	0,1170	0,1200	0,1185
STD3	20	0,2380	0,2410	0,2395
STD4	30	0,3560	0,3600	0,3580
STD5	40	0,4820	0,4800	0,4810

Tabla 18. Cálculo de “y” estimado a partir de los datos promedio de la tabla anterior.

x_i	y_i	$x_i \cdot y_i$	x_i^2	Estimado de y
5	0,0585	0,2925	25	0,0583
10	0,1185	1,185	100	0,1185
20	0,2395	4,790	400	0,2390
30	0,3580	10,74	900	0,3596
40	0,4810	19,24	1600	0,4801

“y” se estima de la ecuación de la recta: $y = a + bx$

Tabla 19. Resumen de datos necesarios para el cálculo de la incertidumbre estándar de la regresión lineal.

m	5
n	40
X prom	21
S^2x	164
a	-0,001976
b	0,012051
X_o	30,23
S^2e	1,1829E-06

La desviación estándar residual (S^2e) se calcula de:

$$Se^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2$$

Cálculo de la incertidumbre de la regresión lineal:

$$u_{x_o}^2 = \frac{Se^2}{b^2} x \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{x_o - x_{prom}}{S^2x \cdot n} \right)$$

$$u_{x_o}^2 = 0,0027$$

$$u_{x_o} = 0,052$$

b) Incertidumbre estándar del blanco:

$$u_{BK}^2 = \frac{Se^2}{b^2} x \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{BK - x_{prom}}{S^2x \cdot n} \right)$$

$$u_{BK}^2 = 0,0019$$

$$u_{BK} = 0,043$$

3.5.4. Estimación de la incertidumbre combinada

$$\%P_2O_5 = \frac{(Lectura\ UV - Lectura\ BK) * V}{W_{muestra} * 10000} x fd$$

$$fd = \frac{V_{Aforo}}{V_{Alícuota}}$$

Para encontrar la incertidumbre combinada se derivan las ecuaciones especificadas en el mesurando y se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial Lect.\ UV} = \frac{V}{W_{Muestra} x 10000} x fd$$

$$\frac{\partial}{\partial Lect.\ Bk} = \frac{V}{W_{Muestra} x 10000} x fd$$

$$\frac{\partial}{\partial V} = \frac{(Lectura\ UV - Lectura\ BK)}{W_{Muestra} x 10000} x fd$$

$$\frac{\partial}{\partial Wm} = \frac{(Lectura\ UV - Lectura\ BK) x V}{W^2_{muestra} x 10000} x fd$$

$$\frac{\partial}{\partial V_{Aforo}} = \frac{(Lectura\ UV - Lectura\ BK) x V}{W_{muestra} x 10000 x V_{Alícuota}}$$

$$\frac{\partial}{\partial V_{Alícuota}} = \frac{(Lectura\ UV - Lectura\ BK) x V x V_{Aforo}}{W_{muestra} x 10000 x V^2_{Alícuota}}$$

Entonces la Incertidumbre combinada es igual a:

$$U^2_{(P_2O_5)} = U^2_{Analista} + \frac{\partial(P_2O_5)^2}{\partial Lect.\ UV} x U^2_{Lect.UV} + \frac{\partial(P_2O_5)^2}{\partial Lect.\ BK} x U^2_{BK}$$

$$+ \frac{\partial(P_2O_5)^2}{\partial V} x U^2_V + \frac{\partial(P_2O_5)^2}{\partial W_m} x U^2_{W_m}$$

$$+ \frac{\partial(P_2O_5)^2}{\partial V_{Aforo}} x U^2_{V_{Aforo}} + \frac{\partial(P_2O_5)^2}{\partial V_{Alícuota}} x U^2_{V_{Alícuota}}$$

Tabla 20. Cálculos para hallar la incertidumbre combinada.

Fuentes	Valores (Xi)	Incertidumbre (Ui)	Coef. Sens. (Ci)	Contribución (CiUi)
---------	--------------	--------------------	------------------	---------------------

Analista	-	0,067	1	0,0045
Lect. UV (mg/L)	30,1	0,052	1	0,0027
Lect. BK (mg/L)	0,0	0,043	-1	0,0019
V. Aforo 1 (mL)	250	0,049	0,12	0,0000
Peso de muestra	0,5	0,000	-60,2	0,0000
V.Aforo 2 (mL)	100	0,031	0,30	0,0001
V.Alícuota (mL)	5	0,010	-6,02	0,0037

Entonces se obtiene:

$$U^2_{combinada} = 0,0129$$

$$U_{combinada} = 0,1135$$

3.5.5. Estimación de la incertidumbre expandida

$$U_{Expandida} = KxU_{Combinada}$$

$$U_{Expandida} = 2 * 0,1135$$

$$U_{Expandida} = 0,227$$

Capítulo 4. Presentación y discusión de los resultados

El presente trabajo se realizó de acuerdo a un procedimiento ya existente, que deriva de la AFPC (Association of Fertilizer and Phosphate Chemists), y ha sido modificado de acuerdo a las condiciones del laboratorio.

Bajo estas modificaciones se ha procedido a la validación del método desarrollado.

4.1. Límites

El primer límite encontrado fue el crítico, el cual ha sido evaluado en un intervalo de confianza del 95%, para infinitos grados de libertad, siendo su valor 0,036 mg/L. Luego se halla el valor del límite de detección con un enfoque de “3S”, resultando ser igual a 0,07 mg/L. Y después se evaluó el límite de cuantificación, dando como resultado el valor de 0,224 mg/L. Se establece que los límites son aceptables ya que se cumple que $LC < LOD < LOQ$.

4.2. Linealidad

La ecuación de la recta, fue determinada por el método de los mínimos cuadrados a los resultados registrados y se expresa como: $y = 0,012x - 0,001$.

El coeficiente de correlación lineal (r) es de: 0,999949, lo que para $n-2$ grados de libertad, el valor obtenido supone una correlación positiva con una probabilidad superior al 99,9%.

El coeficiente de determinación (r^2) es de: 0,99989, lo que significa que la variable independiente x , explica un 99,99% de la varianza total de y .

El test de linealidad, indica un valor del coeficiente de variación de los factores de respuesta (f) de 1,172% lo que muestra que los factores de respuesta son semejantes entre sí y cercanos al valor de la pendiente. Coeficientes de variación superiores al 5% indican falta de linealidad.

En el test de linealidad de la pendiente b , al evaluar la hipótesis nula ($b=0$), mediante el test de t , se obtiene un valor de $t_{exp} = 312,769$ y $t_{tabla} = 2,228$ (valor de t para $12-2$ grados de libertad y $\alpha = 0,05$). Al ser $t_{exp} > t_{tabla}$ indica que la probabilidad de ser $b \neq 0$ es muy elevado. Y si fuera $b=0$ significaría que la recta es paralela al eje de las abscisas y no habría regresión.

Y para el test de proporcionalidad, al evaluar la hipótesis nula ($a=0$), mediante el test de t, se obtiene un valor de $t_{\text{exp}} = 1,317$ y $t_{\text{tabla}} = 2,228$ (valor de t para 12-2 grados de libertad y $\alpha = 0,05$). Al ser $t_{\text{exp}} < t_{\text{tabla}}$, este valor indica que la probabilidad de ser $a \neq 0$ no es elevada.

4.3. Exactitud

Para el parámetro de exactitud, se evaluó veracidad en términos de sesgo y precisión en función de repetibilidad y reproducibilidad.

En la evaluación del sesgo a través de la prueba de t, de los datos de la tabla de veracidad, se encontró que $t_{\text{exp}} = 1,61$, y t de tablas es 2,021 para grados de libertad n-1, un valor $\alpha = 0,05$ y 2 colas.

Siendo $t_{\text{cal}} < t_{\text{crit}}$, ya que $1,651 < 2,021$, quiere decir que no hay diferencias significativas.

Para la evaluación de precisión por repetibilidad a través del análisis de varianzas (ANOVA), encontramos que en:

Precisión 1: Analista Carlos, F calculado es: 0,0245 y F de tablas es 5,4095 por lo tanto $F_{\text{crit}} > F_{\text{cal}}$. Lo que significa que no hay diferencias significativas entre los resultados del analista, indicando ser preciso.

Precisión 2: Analista Yulber, F calculado es: 0,1301 y F de tablas es 5,4095 por lo tanto $F_{\text{crit}} > F_{\text{cal}}$. Lo que significa que no hay diferencias significativas entre los resultados del analista, indicando ser preciso.

Precisión 3: Analista Rider, F calculado es: 0,5747 y F de tablas es 5,4095 por lo tanto $F_{\text{crit}} > F_{\text{cal}}$. Lo que significa que no hay diferencias significativas entre los resultados del analista, indicando ser preciso.

Precisión 4: Analista Roberto, F calculado es: 0,0000 y F de tablas es 5,4095 por lo tanto $F_{\text{crit}} > F_{\text{cal}}$. Lo que significa que no hay diferencias significativas entre los resultados del analista, indicando ser preciso.

Y en la determinación de precisión por reproducibilidad, al unir los resultados de los 4 analistas, para verificar la precisión del método a través también del análisis de varianzas (ANOVA), encontramos que F calculado es 0,001, y F crítico es 3,2449 (valor encontrado por interpolación), entonces siendo $F_{\text{crit}} > F_{\text{cal}}$ se confirma que el método es preciso.

Por lo tanto después de evaluar veracidad y precisión, y siendo los criterios aceptables, se determina que el método es exacto.

4.4. Robustez

Después de variar 5 parámetros en el ensayo del método, y hacer la evaluación a través del test de Youden y Steiner, con 8 pruebas de la misma muestra, se halló el promedio de cada parámetro y se encontró que el método no es sensible a las variaciones, excepto a la variación de volumen de reactivo de color, ya que el valor obtenido es 0,35, siendo mayor al del criterio de aceptación, raíz cuadrada de dos por la desviación estándar del método, es 0,163.

Por lo tanto se puede afirmar que el método es robusto en un 80%.

CONCLUSIONES

- ✓ El método es detectable a una concentración de 0,07 mg/L y cuantificable a una concentración de 0,224 mg/L.
- ✓ El método es lineal en el intervalo de 0 a 40% de concentración en la muestra.
- ✓ El método es exacto en términos de sesgo, ya que el sesgo analizado de acuerdo a la t de student, demuestra que no hay diferencias significativas.
- ✓ El método es exacto en términos de precisión tanto por repetibilidad y reproducibilidad, ya que el análisis de varianzas – ANOVA, muestra que no hay diferencias significativas.
- ✓ El método es robusto, puesto que el test de Youden y Steiner demuestra que las condiciones que se variaron no son sensibles al cambio, excepto la variación de volumen de reactivo de color.
- ✓ La incertidumbre del método es de 0,23% de P_2O_5 .
- ✓ Al validar el método y encontrar la exactitud con la que se emiten los resultados queda demostrado que el método es el adecuado para el laboratorio.

RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar la verificación de material de vidrio una vez al año para el cálculo de la incertidumbre
- ✓ Realizar la verificación de dispensadores cada 15 días.
- ✓ Realizar la verificación del comportamiento de los métodos cuando se realice algún cambio considerable tal como lo manda la norma ISO/IEC 17025.
- ✓ Llevar el control de los resultados con los gráficos de control mensual, para detectar cualquier desviación a tiempo.
- ✓ Capacitar al personal cada que se haga algún cambio o mejora en los análisis químicos.

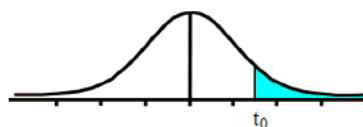
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Duffau, B., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Rodriguez, L., Soto, M., Aguilera, M., y Sandoval, S. Guía Técnica No. 01 (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos Generales sobre la validación de métodos”. Recuperado de: http://www.ispch.cl/sites/default/files/documento_tecnico/2010/12/Guia%20T%C3%A9cnica%201%20validaci%C3%B3n%20de%20M%C3%A9todos%20y%20determinaci%C3%B3n%20de%20la%20incertidumbre%20de%20la%20medici%C3%B3n_1.pdf.
- Eurolab España P.P. Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La adecuación al usos de los métodos analíticos – Una guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados (1º ed. 2016). Disponible en www.eurachem.org.
- Eurolab España P.P. A. Williams y colaboradores. Guía CG4 EURACHEM/CITAC: Cuantificación de la incertidumbre en Medidas Analíticas (3º ed. 2012). Recuperado de: http://www.citac.cc/QUAM2012_P1_ES.pdf.
- W. Schmid y R. Lazo, *Guía para Estimar la Incertidumbre de la Medición*, Centro Nacional de Metrología. Recuperado de: <http://www.cenam.mx>. México, mayo 2000.
- Capcha Espinoza H.P. y Llanos Rebaza G.P (2007). Desarrollo y Validación de un método analítico para la cuantificación de dexametasona y clotimazol en crema, por HPLC y análisis de productos comerciales en el Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Lima.
- Arias Gonzales L.M. (2014). Validación de un método analítico para la cuantificación de Vitamina A en alimentos, por cromatografía líquida de alta resolución y su determinación en Guayaba Fresa (*Psidium cattleianum* sabine). Universidad Rafael Landívar. Guatemala de la Asunción.
- Córdova, Z.M. (2003). ESTADÍSTICA: Descriptiva e Inferencial. Aplicaciones. Lima, Perú: MOSHERA S.R.L.
- ISO/IEC 17025:2005 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- Vocabulario Internacional de Metrología (2012). Conceptos fundamentales y generales (VIM).
- Frontal, B. (2005). El Espectro Electromagnético Y Sus Aplicaciones. En Venezuela (Diciembre 2005 Ed. 1). Recuperado de: http://www.saber.ula.ve/bitstream/123456789/16746/1/espectro_electromagnetico.pdf
- Perez, G. (2009). ESPECTROMETRIA.COM. Recuperado de: https://www.espectrometria.com/espectrometria_ultravioleta-visible

ANEXOS

Anexo 1. Tabla t de student

Tabla t-Student



Grados de libertad	0.25	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005
1	1.0000	3.0777	6.3137	12.7062	31.8210	63.6559
2	0.8165	1.8856	2.9200	4.3027	6.9645	9.9250
3	0.7649	1.6377	2.3534	3.1824	4.5407	5.8408
4	0.7407	1.5332	2.1318	2.7765	3.7469	4.6041
5	0.7267	1.4759	2.0150	2.5706	3.3649	4.0321
6	0.7176	1.4398	1.9432	2.4469	3.1427	3.7074
7	0.7111	1.4149	1.8946	2.3646	2.9979	3.4995
8	0.7064	1.3968	1.8595	2.3060	2.8965	3.3554
9	0.7027	1.3830	1.8331	2.2622	2.8214	3.2498
10	0.6998	1.3722	1.8125	2.2281	2.7638	3.1693
11	0.6974	1.3634	1.7959	2.2010	2.7181	3.1058
12	0.6955	1.3562	1.7823	2.1788	2.6810	3.0545
13	0.6938	1.3502	1.7709	2.1604	2.6503	3.0123
14	0.6924	1.3450	1.7613	2.1448	2.6245	2.9768
15	0.6912	1.3406	1.7531	2.1315	2.6025	2.9467
16	0.6901	1.3368	1.7459	2.1199	2.5835	2.9208
17	0.6892	1.3334	1.7396	2.1098	2.5669	2.8982
18	0.6884	1.3304	1.7341	2.1009	2.5524	2.8784
19	0.6876	1.3277	1.7291	2.0930	2.5395	2.8609
20	0.6870	1.3253	1.7247	2.0860	2.5280	2.8453
21	0.6864	1.3232	1.7207	2.0796	2.5176	2.8314
22	0.6858	1.3212	1.7171	2.0739	2.5083	2.8188
23	0.6853	1.3195	1.7139	2.0687	2.4999	2.8073
24	0.6848	1.3178	1.7109	2.0639	2.4922	2.7970
25	0.6844	1.3163	1.7081	2.0595	2.4851	2.7874
26	0.6840	1.3150	1.7056	2.0555	2.4786	2.7787
27	0.6837	1.3137	1.7033	2.0518	2.4727	2.7707
28	0.6834	1.3125	1.7011	2.0484	2.4671	2.7633
29	0.6830	1.3114	1.6991	2.0452	2.4620	2.7564
30	0.6828	1.3104	1.6973	2.0423	2.4573	2.7500
31	0.6825	1.3095	1.6955	2.0395	2.4528	2.7440
32	0.6822	1.3086	1.6939	2.0369	2.4487	2.7385
33	0.6820	1.3077	1.6924	2.0345	2.4448	2.7333
34	0.6818	1.3070	1.6909	2.0322	2.4411	2.7284
35	0.6816	1.3062	1.6896	2.0301	2.4377	2.7238
36	0.6814	1.3055	1.6883	2.0281	2.4345	2.7195
37	0.6812	1.3049	1.6871	2.0262	2.4314	2.7154
38	0.6810	1.3042	1.6860	2.0244	2.4286	2.7116
39	0.6808	1.3036	1.6849	2.0227	2.4258	2.7079
40	0.6807	1.3031	1.6839	2.0211	2.4233	2.7045
41	0.6805	1.3025	1.6829	2.0195	2.4208	2.7012
42	0.6804	1.3020	1.6820	2.0181	2.4185	2.6981
43	0.6802	1.3016	1.6811	2.0167	2.4163	2.6951
44	0.6801	1.3011	1.6802	2.0154	2.4141	2.6923
45	0.6800	1.3007	1.6794	2.0141	2.4121	2.6896
46	0.6799	1.3002	1.6787	2.0129	2.4102	2.6870
47	0.6797	1.2998	1.6779	2.0117	2.4083	2.6846
48	0.6796	1.2994	1.6772	2.0106	2.4066	2.6822
49	0.6795	1.2991	1.6766	2.0096	2.4049	2.6800

50	0.6794	1.2987	1.6759	2.0086	2.4033	2.6778
51	0.6793	1.2984	1.6753	2.0076	2.4017	2.6757
52	0.6792	1.2980	1.6747	2.0066	2.4002	2.6737
53	0.6791	1.2977	1.6741	2.0057	2.3988	2.6718
54	0.6791	1.2974	1.6736	2.0049	2.3974	2.6700
55	0.6790	1.2971	1.6730	2.0040	2.3961	2.6682
56	0.6789	1.2969	1.6725	2.0032	2.3948	2.6665
57	0.6788	1.2966	1.6720	2.0025	2.3936	2.6649
58	0.6787	1.2963	1.6716	2.0017	2.3924	2.6633
59	0.6787	1.2961	1.6711	2.0010	2.3912	2.6618
60	0.6786	1.2958	1.6706	2.0003	2.3901	2.6603
61	0.6785	1.2956	1.6702	1.9996	2.3890	2.6589
62	0.6785	1.2954	1.6698	1.9990	2.3880	2.6575
63	0.6784	1.2951	1.6694	1.9983	2.3870	2.6561
64	0.6783	1.2949	1.6690	1.9977	2.3860	2.6549
65	0.6783	1.2947	1.6686	1.9971	2.3851	2.6536
66	0.6782	1.2945	1.6683	1.9966	2.3842	2.6524
67	0.6782	1.2943	1.6679	1.9960	2.3833	2.6512
68	0.6781	1.2941	1.6676	1.9955	2.3824	2.6501
69	0.6781	1.2939	1.6672	1.9949	2.3816	2.6490
70	0.6780	1.2938	1.6669	1.9944	2.3808	2.6479
71	0.6780	1.2936	1.6666	1.9939	2.3800	2.6469
72	0.6779	1.2934	1.6663	1.9935	2.3793	2.6458
73	0.6779	1.2933	1.6660	1.9930	2.3785	2.6449
74	0.6778	1.2931	1.6657	1.9925	2.3778	2.6439
75	0.6778	1.2929	1.6654	1.9921	2.3771	2.6430
76	0.6777	1.2928	1.6652	1.9917	2.3764	2.6421
77	0.6777	1.2926	1.6649	1.9913	2.3758	2.6412
78	0.6776	1.2925	1.6646	1.9908	2.3751	2.6403
79	0.6776	1.2924	1.6644	1.9905	2.3745	2.6395
80	0.6776	1.2922	1.6641	1.9901	2.3739	2.6387
81	0.6775	1.2921	1.6639	1.9897	2.3733	2.6379
82	0.6775	1.2920	1.6636	1.9893	2.3727	2.6371
83	0.6775	1.2918	1.6634	1.9890	2.3721	2.6364
84	0.6774	1.2917	1.6632	1.9886	2.3716	2.6356
85	0.6774	1.2916	1.6630	1.9883	2.3710	2.6349
86	0.6774	1.2915	1.6628	1.9879	2.3705	2.6342
87	0.6773	1.2914	1.6626	1.9876	2.3700	2.6335
88	0.6773	1.2912	1.6624	1.9873	2.3695	2.6329
89	0.6773	1.2911	1.6622	1.9870	2.3690	2.6322
90	0.6772	1.2910	1.6620	1.9867	2.3685	2.6316
91	0.6772	1.2909	1.6618	1.9864	2.3680	2.6309
92	0.6772	1.2908	1.6616	1.9861	2.3676	2.6303
93	0.6771	1.2907	1.6614	1.9858	2.3671	2.6297
94	0.6771	1.2906	1.6612	1.9855	2.3667	2.6291
95	0.6771	1.2905	1.6611	1.9852	2.3662	2.6286
96	0.6771	1.2904	1.6609	1.9850	2.3658	2.6280
97	0.6770	1.2903	1.6607	1.9847	2.3654	2.6275
98	0.6770	1.2903	1.6606	1.9845	2.3650	2.6269
99	0.6770	1.2902	1.6604	1.9842	2.3646	2.6264
100	0.6770	1.2901	1.6602	1.9840	2.3642	2.6259
∞	0.6745	1.2816	1.6449	1.9600	2.3263	2.5758

Tabla recuperada de:

http://cms.dm.uba.ar/academico/materias/1ercuat2015/probabilidades_y_estadistica_C/tabla_tstudent.pdf

Anexo 2. Análisis de varianza (ANOVA)

La idea central del “análisis de varianza (ANOVA)” es que cuando en una serie de datos replicados estos se pueden agrupar de una misma manera, por ejemplo, por analista, instrumento, día, laboratorio, método, etc., la variación total en la serie completa se puede representar como la combinación de las varianzas (s^2) entre grupos y dentro de los grupos. Se puede usar ANOVA para evaluar los resultados a partir del tipo de estudio experimental mostrado en la Figura C 1. En este diseño anidado, se repiten las medidas replicadas (obtenidas generalmente en condiciones de repetibilidad) en series diferentes de medida para obtener p grupos de datos. Para estimar la precisión intermedia de dicho estudio debería existir la máxima variación en las condiciones en las que realizan las series (diferentes días, analistas, etc.).

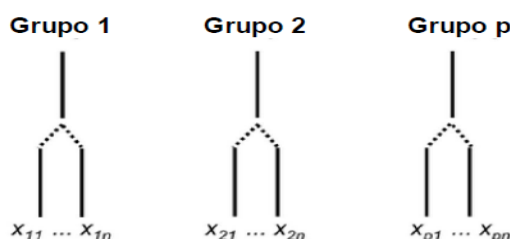


Figura C 1 – Ejemplo de un “diseño anidado” correspondiente a un experimento en el que se pueden evaluar distintas medidas de precisión utilizando ANOVA

En la figura C 2 se muestra la forma general de una tabla ANOVA de un factor, para un total de N resultados, distribuidos en p grupos de n observaciones y con ν grados de libertad. Cada línea de la tabla hace referencia de una fuente de variación distinta. La primera fila responde a la variación entre las medias de los grupos; la segunda describe la variación entre los grupos y la tercera describe la variación del conjunto de los datos en su totalidad. Las hojas de cálculo y el software estadístico también proporcionan los valores de F y F crítico, así como el valor correspondiente de P (probabilidad).

Fuente de Variación	Suma de cuadrados(SS)	ν	Cuadrado Medio(MS)	F	F_{crit}
Entre grupos	SS_e	$p-1$	$MS_e = SS_e/(p-1)$	MS_e/MS_i	
Intra grupo (residuales)	SS_i	$N-p$	$MS_i = SS_i/(N-p)$		
Total	$SS_{tot} = SS_e + SS_i$	$N-1$			

Figura C2- Estructura de una tabla ANOVA de un factor.

A los valores relacionados con la variación entre grupos se les designa, casi siempre, con los términos ‘entre grupos’ o se identifican con el factor de agrupamiento (por ejemplo: analista, día o laboratorio). Se usan diferentes términos en software, libros de texto, etc., para describir la variación dentro del grupo, siendo las más comunes ‘intra - grupo’, ‘residual’, ‘error’ o ‘medida’.

Asumiendo que el diseño anidado que se muestra en la figura C 1 se realiza con un único laboratorio que las réplicas dentro de cada grupo se han obtenido en condiciones de

repetibilidad y que las condiciones analíticas variaron entre grupos, la repetibilidad y la precisión intermedia se puede calcular según se indica a continuación.

1. La desviación estándar de la repetibilidad s_r , se obtiene calculando la raíz cuadrada del término del cuadrado medio dentro del grupo, que representa la varianza intra-grupo:

$$s_r = \sqrt{MS_i}$$

2. La contribución a la variación total del factor de agrupamiento (s_i) también se obtiene a partir de la tabla ANOVA:

$$s_i = \sqrt{\frac{MS_e - MS_i}{n}}$$

3. La precisión intermedia s_I puede, en consecuencia, calcularse combinando los componentes de la varianza intra-grupo y entregupos, descritos anteriormente:

$$s_I = \sqrt{s_r^2 + s_i^2}$$

Como parte de un ejercicio de validación de un método en un único laboratorio, se realizaron duplicados durante cada uno de los ocho días (Tabla C 1). Cada día, las medias se realizaron en condiciones de repetibilidad pero con diferentes analistas, diferentes equipos, etc. en los distintos días, de manera que se imitan las condiciones en las cuales se usará el método de manera rutinaria.

Tabla C1- Ejemplo de una configuración experimental que permite evaluar la repetibilidad y precisión intermedia mediante el ANOVA de un factor con un número aceptable de grados de libertad.

Día:	1		2		3		4		5		6		7		8	
Resultado:	$x_{1,1}$	$x_{1,2}$	$x_{2,1}$	$x_{2,2}$	$x_{3,1}$	$x_{3,2}$	$x_{4,1}$	$x_{4,2}$	$x_{5,1}$	$x_{5,2}$	$x_{6,1}$	$x_{6,2}$	$x_{7,1}$	$x_{7,2}$	$x_{8,1}$	$x_{8,2}$

Se puede usar el ANOVA de un factor para separar la variación inherente al método (repetibilidad) debida a diferencias en las condiciones de medida, por ejemplo, diferentes analistas, equipo, periodo amplio de tiempo (precisión intermedia). Observar que con este enfoque, no es posible alcanzar conclusiones sobre qué parámetros -analista, equipo, tiempo- contribuye en mayor medida a la precisión intermedia, si bien no se cuenta generalmente en la etapa de validación.

La aplicación de un ANOVA de una vía a los resultados de la Tabla C 1 conducirá a una tabla de resultados similar a la de la Figura C 2. Los valores F , F crítico P permitirán extraer conclusiones sobre si la variación entre resultados obtenidos en días diferentes es significativamente superior a la variación de los resultados obtenidos en mismo día. Los valores para las dos medias de precisión (s_r y s_I) se calculan, entonces, de forma inmediata, a partir de las ecuaciones Ec. C1 – Ec. C3, mostradas anteriormente. El número de grados de libertad asociado (v) será $N-p=16-8=8$ para s_r . El valor de v para la precisión intermedia es más complejo pero no será inferior a $p-1$, por ejemplo 7 en este ejemplo (véase la Figura C 2). Esto lleva a un compromiso razonable entre la carga de trabajo y la incertidumbre en el cálculo de la precisión.

Anexo 3. Registro de verificación de balanza de P2O5 – Cod. 25108996.

Nº	FECHA	TIPO DE BALANZA	PESA DE CONTROL (g)	PESO OBTENIDO (g)	DESVIACIÓN	RESPONSABLE	OBSERVACIONES
		CODIGO					
1	12.06.17	25108996	1,0000	0,9999	-0,0001	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22,5 °c
2	13.06.17	25108996	1,0000	0,9998	-0,0002	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=21 °c
3	14.06.17	25108996	1,0000	0,9997	-0,0003	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=21 °c
4	15.06.17	25108996	1,0000	0,9997	-0,0003	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=21 °c
5	16.06.17	25108996	1,0000	0,9999	-0,0001	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=21 °c
6	19.06.17	25108996	1,0000	0,9997	-0,0003	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=19 °c
7	20.06.17	25108996	1,0000	0,9998	-0,0002	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=19,5 °c
8	21.06.17	25108996	1,0000	1,0000	0,0000	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=20 °c
9	22.06.17	25108996	1,0000	1,0001	0,0001	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=19,5 °c
10	23.06.17	25108996	1,0000	1,0000	0,0000	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=23,5°c
11	26.06.17	25108996	1,0000	1,0000	0,0000	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=19,5 °c
12	27.06.17	25108996	1,0000	0,9995	-0,0005	R. Luna	Pesa Lab004 - T°=20 °c
13	27.06.17	25108996	1,0000	1,0000	0,0000	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=19,5 °c
14	03.07.17	25108996	1,0000	0,9996	-0,0004	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22 °c
15	17.07.17	25108996	1,0000	0,9997	-0,0003	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=19°c
16	18.07.17	25108996	1,0000	0,9999	-0,0001	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22,5 °c
17	19.07.17	25108996	1,0000	0,9997	-0,0003	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22 °c
18	20.07.17	25108996	1,0000	0,9998	-0,0002	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=19°c
19	21.07.17	25108996	1,0000	0,9999	-0,0001	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=19°c
20	24.07.17	25108996	1,0000	1,0000	0,0000	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22 °c
21	25.07.17	25108996	1,0000	0,9998	-0,0002	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22 °c
22	26.07.17	25108996	1,0000	0,9998	-0,0002	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22 °c

23	27.07.17	25108996	1,0000	0,9999	-0,0001	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22 °c
24	31.07.17	25108996	1,0000	1,0000	0,0000	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22 °c
25	01.08.17	25108996	1,0000	0,9999	-0,0001	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22,5 °c
26	02.08.17	25108996	1,0000	0,9998	-0,0002	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22,5 °c
27	03.08.17	25108996	1,0000	0,9999	-0,0001	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22,5 °c
28	04.08.17	25108996	1,0000	0,9998	-0,0002	K.Torres	Pesa Lab004 - T°=22 °c
PROMEDIO				0,9998			
DESVIACIÓN ESTANDAR				0,0001			

Anexo 4. Control de volumen (Calibrar) del dispensador de Ácido Nítrico de 10 mL.

Control del Volumen (Calibrar)

1. Rango de Volumen 100%

Especificaciones del Dispensador	
Ácido	Nítrico
Volumen (mL)	10

Especificaciones del agua	
Temperatura	23,6
Densidad	0,99742524
Densidad a 20°C	0,9982343
Factor de Corrección	1,0026

ΔT°	0
--------------------	---

Nº	W vacío (g)	W lleno (g)	W agua (g)	V medido (mL)	Tº
1	67,744	78,082	10,3380	10,3647	23,6
2	68,0783	78,5328	10,4545	10,4815	23,6
3	66,6611	77,1322	10,4711	10,4981	23,6
4	70,0601	80,4987	10,4386	10,4655	23,6
5	68,9186	79,3608	10,4422	10,4692	23,6
6	71,6224	82,1769	10,5545	10,5817	23,6
7	72,0916	82,1769	10,0853	10,1113	23,6
8	71,6898	82,1608	10,4710	10,4980	23,6
9	71,0206	81,4506	10,4300	10,4569	23,6
10	71,4722	82,0462	10,5740	10,6013	23,6
Desviación estandar			0,1368	0,1367	
Factor de conversión (k)		0,9992			
Volumen Medio		10,4528			
Volumen a Ajustar		0,4528			

Estructura tomada del manual de instrucciones de manejo dado por fabricante. *Dispensette*

Nota: *Brand*

Anexo 5. Control de volumen (Calibrar) del dispensador de Ácido Clorhídrico de 10 mL.

1. Rango de Volumen 100%

Especificaciones del Dispensador	
Ácido	Clorhídrico
Volumen (mL)	10

Especificaciones del agua	
Temperatura	23,7
Densidad	0,9974011
Densidad a 20°C	0,9982343
Factor de Corrección	1,0026

ΔT°	0,2
--------------------	-----

Nº	W vacío (g)	W lleno (g)	W agua (g)	V medido (mL)	Tº
1	68,8106	79,3223	10,5117	10,5391	23,8
2	72,0135	82,5003	10,4868	10,5141	23,8
3	74,6605	85,2000	10,5395	10,5670	23,8
4	68,3339	78,8389	10,5050	10,5324	23,8
5	73,5631	84,1093	10,5462	10,5737	23,8
6	71,4037	81,4953	10,0916	10,1179	23,8
7	68,7106	79,2008	10,4902	10,5175	23,8
8	74,5219	85,0839	10,5620	10,5895	23,6
9	66,3103	76,8791	10,5688	10,5963	23,6
10	68,1209	78,6615	10,5406	10,5681	23,6
Desviación estandar			0,1413	0,1411	
Factor de conversión (k)		0,9992			
Volumen Medio		10,5116			
Volumen a Ajustar		0,5116			

Anexo 6. Control de volumen (Calibrar) del dispensador del Reactivo de Color de 50 mL.

1. Rango de Volumen 100%

Especificaciones del Dispensador	
Reactivo	de Color
Volumen(mL)	50

Especificaciones del agua	
Temperatura	23,9
Densidad	0,9973528
Densidad a 20°C	0,9982343
Factor de Corrección	1,0027

ΔT°	0,1
--------------------	-----

Nº	W vacío (g)	W lleno (g)	W agua (g)	V medido (mL)	Tº
1	73,1300	124,5853	51,4553	51,5919	23,8
2	67,3369	118,6840	51,3471	51,4834	23,8
3	72,8852	124,2782	51,3930	51,5294	23,8
4	72,8507	124,2693	51,4186	51,5551	23,9
5	74,0837	125,3810	51,2973	51,4335	23,9
6	72,9971	124,4192	51,4221	51,5586	23,9
7	67,3323	118,4410	51,1087	51,2444	23,9
8	71,3477	122,6331	51,2854	51,4215	23,9
9	71,6047	123,0336	51,4289	51,5654	23,9
10	67,2128	118,3629	51,1501	51,2859	23,9
Desviación estandar			0,1207	0,1206	
Factor de conversión (k)		0,9991			
Volumen Medio		51,4669			
Volumen a Ajustar		1,4669			

Anexo 7. Control de volumen (Calibrar) del dispensador de Ácido Perclórico de 50 mL.

1. Rango de Volumen

100%

Especificaciones del Dispensador	
Ácido	Perclórico
Volumen(mL)	50

Especificaciones del agua	
Temperatura	21,89
Densidad	0,9978
Densidad a 20°C	0,9982
Factor de Corrección	1,0022

ΔT°	1,5
--------------------	-----

Nº	W vacío (g)	W lleno (g)	W agua (g)	V medido (mL)	Tº
1	72,8480	123,7923	50,9443	51,0553	20,9
2	67,4564	118,4637	51,0073	51,1184	20,9
3	65,9393	116,8816	50,9423	51,0533	21,6
4	69,1682	120,1911	51,0229	51,1341	21,9
5	67,8705	118,9168	51,0463	51,1575	22,0
6	67,7123	118,7872	51,0749	51,1862	22,1
7	67,7423	118,9534	51,2111	51,3227	22,3
8	68,0763	119,2198	51,1435	51,2549	22,4
9	66,6596	117,7642	51,1046	51,2159	22,4
10	70,0584	121,2055	51,1471	51,2585	22,4
Desviación estandar			0,0890	0,0890	
Factor de conversión (k)		0,9996			
Volumen Medio		51,1757			
Volumen a Ajustar		1,1757			

Anexo 8. Factor de Corrección de temperatura del agua.

<i>Temperatura del Agua [°C]</i>	<i>Densidad relativa del agua</i>	<i>Factor de conversión (k)</i>
18	0.9986244	1.0004
19	0.9984341	1.0002
20	0.9982343	1.0000
21	0.9980233	0.9998
22	0.9978019	0.9996
23	0.9975702	0.9993
24	0.9973286	0.9991
25	0.9970770	0.9989
26	0.9968156	0.9986
27	0.9965451	0.9983
28	0.9962652	0.9980
29	0.9959761	0.9977
30	0.9956780	0.9974

Recuperado de: <http://apuntesingenierocivil.blogspot.com/2011/03/i-gravedad-especifica-determinacion-del.html>

Anexo 9. Ajuste del dispensador de Ácido Nítrico de 10 mL.

1. Rango de Volumen

100%

Especificaciones del Dispensador	
Ácido	Nítrico
Volumen (mL)	10

Especificaciones del agua	
Temperatura	23,3
Densidad	0,9975
Densidad a 20°C	0,9982
Factor de Corrección	1,0025

ΔT°	0
--------------------	---

Nº	W vacío (g)	W lleno (g)	W agua (g)	V medido (mL)	Tº
1	72,0961	82,12	10,0239	10,0498	23,3
2	67,68	77,7518	10,0718	10,0978	23,3
3	69,2385	79,2558	10,0173	10,0432	23,3
4	72,3928	82,513	10,1202	10,1463	23,3
5	75,0416	85,0234	9,9818	10,0076	23,3
6	68,4315	78,5166	10,0851	10,1111	23,3
7	66,5807	76,6173	10,0366	10,0625	23,3
8	71,7247	81,7667	10,0420	10,0679	23,3
9	69,2141	79,3214	10,1073	10,1334	23,3
10	74,8868	84,994	10,1072	10,1333	23,3
Desviación estandar			0,0460	0,0460	
Factor de conversión (k)		0,9993			
Volumen Medio		10,0846			
Volumen a Ajustar		0,0846			

Anexo 10. Ajuste del dispensador de Ácido Clorhídrico de 10 mL.

1. Rango de Volumen

100%

Especificaciones del Dispensador	
Ácido	Clorhídrico
Volumen (mL)	10

Especificaciones del agua	
Temperatura	21,4
Densidad	0,9979
Densidad a 20°C	0,9982
Factor de Corrección	1,0021

ΔT°	0,1
--------------------	-----

Nº	W vacío (g)	W lleno (g)	W agua (g)	V medido (mL)	Tº
1	71,6897	81,7722	10,0825	10,1034	21,4
2	72,0889	82,2203	10,1314	10,1524	21,3
3	70,0563	80,1798	10,1235	10,1445	21,4
4	67,741	77,8253	10,0843	10,1052	21,4
5	68,076	78,0963	10,0203	10,0410	21,4
6	68,9246	78,9779	10,0533	10,0741	21,4
7	71,6222	81,6226	10,0004	10,0211	21,4
8	71,9288	82,0436	10,1148	10,1357	21,4
9	72,3053	82,3256	10,0203	10,0410	21,4
10	72,2235	82,3593	10,1358	10,1568	21,4
Desviación estandar			0,0506	0,0506	
Factor de conversión (k)		0,9997			
Volumen Medio		10,0975			
Volumen a Ajustar		0,0975			

Anexo 11. Ajuste del dispensador del Reactivo de Color de 50 mL.

1. Rango de Volumen	100%
---------------------	------

Especificaciones del Dispensador	
Reactivo	de Color
Volumen(mL)	50

Especificaciones del agua	
Temperatura	22,9
Densidad	0,9976
Densidad a 20°C	0,9982
Factor de Corrección	1,0024

ΔT°	0,1
--------------------	-----

Nº	W vacío (g)	Wlleno (g)	W agua (g)	V medido (mL)	Tº
1	71,0198	120,9299	49,9101	50,0305	22,9
2	71,4714	121,5791	50,1077	50,2407	22,9
3	71,2446	121,2578	50,0132	50,1459	22,9
4	67,2486	117,1253	49,8767	50,0091	23,0
5	67,387	117,3295	49,9425	50,0751	23,0
6	68,4838	118,3599	49,8761	50,0085	23,0
7	68,7087	118,5918	49,8831	50,0155	22,9
8	67,4644	117,3701	49,9057	50,0382	22,9
9	65,9428	115,8820	49,9392	50,0718	22,9
10	69,171	118,9533	49,7823	49,9144	22,9
Desviación estandar			0,0878	0,0881	
Factor de conversión (k)		0,9994	-0,0155		
Volumen Medio		50,0441			
Volumen a Ajustar		0,0441			
			0,31248483		

Anexo 12. Ajuste del dispensador de Ácido Perclórico de 50 mL.

1. Rango de Volumen

100%

Especificaciones del Dispensador	
Ácido	Perclórico
Volumen(mL)	50

Especificaciones del agua	
Temperatura	23,9
Densidad	0,9974
Densidad a 20°C	0,9982
Factor de Corrección	1,0027

23,41 23,14
0,99747356 0,99754604

ΔT°	0,4
--------------------	-----

Nº	W vacío (g)	W lleno (g)	W agua (g)	V medido (mL)	Tº
1	73,5580	123,4655	49,9075	50,0400	23,8
2	71,4005	121,4134	50,0129	50,1456	23,9
3	68,7080	118,583	49,8750	50,0074	23,9
4	71,0192	120,9171	49,8979	50,0303	23,9
5	71,4717	121,4377	49,9660	50,0986	23,9
6	71,2444	121,1735	49,9291	50,0616	23,9
7	75,5223	125,5184	49,9961	50,1288	23,9
8	66,3073	116,2991	49,9918	50,1245	23,9
9	71,7331	121,7999	50,0668	50,1997	23,5
10	68,1175	118,0844	49,9669	50,0995	23,9
Desviación estandar			0,0592	0,0592	
Factor de conversión (k)		0,9991			
Volumen Medio		50,0936			
Volumen a Ajustar		0,0936			

Anexo 13. Verificación de fiola N° 004 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	100,006	ml				
	$U \pm k$	0,01	ml				
	μV_1	0,005	ml				
						FIOLA	
						AM-004	
Balanza utilizada	$U \pm k$	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g					
		2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	152,4846	20,6	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,5 dentro de lo permitido				
2	152,4175	20,9					
3	152,4403	20,4					
			total repeticiones 3				
			s 0,0341 g				
			δM_{rep} 0,01970 g				
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g				
M_1	52,8448	152,3308	99,486	inicial	20,9	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	52,848	152,4303	99,5823	final	20,9	0	dentro de lo permitido
V_2	100,103	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00031						
μb_2	0,00031						
δM_{rep}	0,01970						
μM_1	0,01970						
μM_2	0,01970						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00005	2,4997E-09					
$\mu M_1/M_1$	0,00020	3,92158E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00020	3,914E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50109E-08					
Σ		9,58665E-08					
μV_2	0,0310						
UV_2	0,0620	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				100,10	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,062	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 14. Verificación de fiola N° 008 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V ₁	100,006	ml				
	U ± k	0,01 2	ml				
	μV ₁	0,005	ml			FIOLA	
						AM-008	
Balanza utilizada	U ± k	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g					
		2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enrase							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	153,9699	20,4					
2	153,9310	20,6	Δ temp.< 0.4°C				
3	154,0013	20,1	0,5	dentro de lo permitido			
			total repeticiones		3		
			s		0,0352 g		
			δM _{rep}		0,02033 g		
2. Determinación de V ₂							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C		Δ temp	
M ₁	54,3517	154,0305	99,6788	inicial	20,8	Δ temp.< 0.4°C	
M ₂	54,3843	153,9624	99,5781	final	20,6	0,2	dentro de lo permitido
V ₂	99,905	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM ₁ y μM ₂							
μb ₁	0,00031						
μb ₂	0,00031						
δM _{rep}	0,02033						
μM ₁	0,02033						
μM ₂	0,02033						
2.- Determinación de UV ₂							
		χ ²					
μV ₁ /V ₁	0,00005	2,4997E-09					
μM ₁ /M ₁	0,00020	4,16169E-08					
μM ₂ /M ₂	0,00020	4,17011E-08					
δMt/M ₂	0,00012	1,50122E-08					
Σ		1,0083E-07					
μV ₂	0,0317						
UV ₂	0,0634	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				99,90	ml		
Tiene un incertidumbre de ±				0,063	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 15. Verificación de fiola N° 010 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V ₁	100,006	ml				
	U ±	0,01	ml				
	k	2					
	μV ₁	0,005	ml			FIOLA AM-010	
Balanza utilizada	U ±	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enrase							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	154,8688	20,4					
2	154,8380	20,4	Δ temp.< 0.4°C				
3	154,8092	20,1	0,3	dentro de lo permitido			
			total repeticiones		3		
			s		0,0298 g		
			δM _{rep}		0,01721 g		
2. Determinación de V ₂							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C		Δ temp	
M ₁	55,336	154,9436	99,6076	inicial	20,6	Δ temp.< 0.4°C	
M ₂	55,3434	154,8863	99,5429	final	20,5	0,1	dentro de lo permitido
V ₂	99,941	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM ₁ y μM ₂							
μb ₁	0,00031						
μb ₂	0,00031						
δM _{rep}	0,01721						
μM ₁	0,01721						
μM ₂	0,01721						
2.- Determinación de UV ₂							
		χ²					
μV ₁ /V ₁	0,00005	2,4997E-09					
μM ₁ /M ₁	0,00017	2,98559E-08					
μM ₂ /M ₂	0,00017	2,98947E-08					
δMt/M ₂	0,00012	1,50228E-08					
Σ		7,72732E-08					
μV ₂	0,0278						
UV ₂	0,0556	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				99,94	ml		
Tiene un incertidumbre de ±				0,056	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 16. Verificación de fiola N° 021 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	100,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA	
						AM-008	
Balanza utilizada	$U \pm$	$RCUAD(0,0000000074^2 + 0,000000000097^2 \cdot R^2)g$					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	153,9699	20,4	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$				
2	153,9310	20,6					
3	154,0013	20,1					
			0,5	dentro de lo permitido			
			total repeticiones		3		
			s		0,0352 g		
			δM_{rep}		0,02033 g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g	°C		$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	54,3517	154,0305	99,6788	inicial	20,8	0,2 dentro de lo permitido	
M_2	54,3843	153,9624	99,5781	final	20,6		
V_2	99,905	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00031						
μb_2	0,00031						
δM_{rep}	0,02033						
μM_1	0,02033						
μM_2	0,02033						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00005	2,4997E-09					
$\mu M_1/M_1$	0,00020	4,16169E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00020	4,17011E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50122E-08					
Σ		1,0083E-07					
μV_2	0,0317						
UV_2	0,0634	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				99,90	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,063	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 17. Verificación de fiola N° 029 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	100,006	ml				
	$U \pm k$	0,01 2	ml				
	μV_1	0,005	ml		FIOLA		
					AM-029		
Balanza utilizada	$U \pm k$	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g 2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enrase							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	154,9196	21,4	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,5 dentro de lo permitido				
2	154,8748	21					
3	154,8434	20,9					
			total repeticiones		3		
			s		0,0383 g		
			δM_{rep}		0,02211 g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g	°C		$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	55,2128	154,9814	99,7686	inicial	20,9	-0,1 dentro de lo permitido	
M_2	55,2535	154,9122	99,6587	final	20,8		
V_2	99,896	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00031						
μb_2	0,00031						
δM_{rep}	0,02211						
μM_1	0,02211						
μM_2	0,02211						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00005	2,4997E-09					
$\mu M_1/M_1$	0,00022	4,91225E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00022	4,92309E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,49879E-08					
Σ		1,15841E-07					
μV_2	0,0340						
UV_2	0,0680	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				99,90	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,068	ml		

Anexo 18. Verificación de fiola N° 031 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V ₁	100,006	ml				
	U ±	0,01	ml				
	k	2					
	μV ₁	0,005	ml			FIOLA	
						AM-031	
Balanza utilizada	U ±	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	154,2072	21,4	Δ temp.< 0.4°C				
2	154,1710	20,9					
3	154,1218	20,9	0,5	dentro de lo permitido			
			total repeticiones		3		
			s		0,0429 g		
			δM _{rep}		0,02475 g		

Anexo 19. Verificación de fiola N° 052 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	100,006	ml				
	$U \pm k$	0,01 2	ml				
	μV_1	0,005	ml		FIOLA		
					AM-052		
Balanza utilizada	$U \pm k$	$RCUAD(0,0000000074^2 + 0,000000000097^2 \cdot R^2)g$ 2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	152,1454	20,9	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,5 dentro de lo permitido				
2	152,1933	20,4					
3	152,1453	20,6					
			total repeticiones	3			
			s	0,0277 g			
			δM_{rep}	0,01598 g			
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g				
M_1	52,5535	152,1748	99,6213	inicial	20,6	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	52,5939	152,1647	99,5708	final	20,3	-0,3	dentro de lo permitido
V_2	99,955	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00031						
μb_2	0,00031						
δM_{rep}	0,01598						
μM_1	0,01599						
μM_2	0,01599						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00005	2,4997E-09					
$\mu M_1/M_1$	0,00016	2,57511E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00016	2,57772E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50144E-08					
Σ		6,90424E-08					
μV_2	0,0263						
UV_2	0,0525	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				99,96	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,053	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura $K=2$ para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 20. Verificación de fiola N° 053 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	100,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA AM-053	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	153,7461	20,9	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ <div style="display: flex; justify-content: space-between; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;"> 0,5 dentro de lo permitido </div>				
2	153,7693	20,4					
3	153,7049	20,8					
			total repeticiones		3		
			s		0,0326 g		
			δM_{rep}		0,01883 g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		Δ temp	
	g	g	g				
M_1	54,1957	153,8093	99,6136	inicial	20,6	Δ temp. < 0.4°C	
M_2	54,202	153,7501	99,5481	final	20,4	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> -0,2 dentro de lo permitido </div>	
V_2	99,940	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00031						
μb_2	0,00031						
δM_{rep}	0,01883						
μM_1	0,01883						
μM_2	0,01883						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00005	2,4997E-09					
$\mu M_1/M_1$	0,00019	3,57467E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00019	3,57937E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50212E-08					
Σ		8,90613E-08					
μV_2	0,0298						
UV_2	0,0597	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				99,94	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,060	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 21. Verificación de fiola N° 057 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	100,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA AM-057	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	152,5780	20,9	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$				
2	152,5216	20,6					
3	152,5631	20,9			0,3	dentro de lo permitido	
			total repeticiones		3		
			s		0,0292	g	
			δM_{rep}		0,01687	g	
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g			$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	52,9488	152,5391	99,5903	inicial	20,9		
M_2	53,0000	152,5466	99,5466	final	20,8	-0,1	dentro de lo permitido
V_2	99,962	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00031						
μb_2	0,00031						
δM_{rep}	0,01687						
μM_1	0,01688						
μM_2	0,01688						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00005	2,4997E-09					
$\mu M_1/M_1$	0,00017	2,87179E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00017	2,87431E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50217E-08					
Σ		7,49824E-08					
μV_2	0,0274						
UV_2	0,0547	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				99,96	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,055	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 22. Verificación de fiola N° 069 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	100,006	ml			
	U_{\pm}	0,01	ml			
	k	2				
	μV_1	0,005	ml		FIOLA	
					AM-069	
Balanza utilizada	U_{\pm}	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g				
	k	2				
Ensayos						
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enrase						
repeticiones	g	°C	conclusión			
1	174,3616	21,6	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^{\circ}\text{C}$ 0,7 dentro de lo permitido			
2	174,3975	21,4				
3	174,3298	20,9				
			total repeticiones		3	
			s		0,0339	g
			δM_{rep}		0,01956	g
2. Determinación de V_2						
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$
	g	g	g			$\Delta \text{ temp.} < 0.4^{\circ}\text{C}$
M_1	74,7051	174,3816	99,6765	inicial	21,4	0 dentro de lo permitido
M_2	74,7063	174,3767	99,6704	final	21,4	
V_2	100,000	mL				
Calculo de la incertidumbre						
1.- Determinación de μM_1 y μM_2						
μb_1	0,00031					
μb_2	0,00031					
δM_{rep}	0,01956					
μM_1	0,01956					
μM_2	0,01956					
2.- Determinación de UV_2						
		χ^2				
$\mu V_1/V_1$	0,00005	2,4997E-09				
$\mu M_1/M_1$	0,00020	3,84991E-08				
$\mu M_2/M_2$	0,00020	3,85038E-08				
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,49844E-08				
Σ		9,4487E-08				
μV_2	0,0307					
UV_2	0,0615	ml				
Conclusión:						
El volumen del recipiente calibrado es				100,00	ml	
Tiene un incertidumbre de \pm				0,061	ml	
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %						

Anexo 23. Verificación de fiola N° 072 de 100 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	100,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA AM-072	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,0000000074^2+0,000000000097*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	151,8910	21,4	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,7 dentro de lo permitido				
2	151,9346	21,6					
3	151,9378	20,9					
			total repeticiones	3			
			s	0,0261	g		
			δM_{rep}	0,01509	g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g			$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	52,13	151,8295	99,6995	inicial	21,5	0 dentro de lo permitido	
M_2	52,1259	151,7905	99,6646	final	21,5		
V_2	99,971	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00031						
μb_2	0,00031						
δM_{rep}	0,01509						
μM_1	0,01510						
μM_2	0,01510						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00005	2,4997E-09					
$\mu M_1/M_1$	0,00015	2,2933E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00015	2,29491E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,49861E-08					
Σ		6,3368E-08					
μV_2	0,0252						
UV_2	0,0503	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				99,97	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,050	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 24. Cuadro resumen de los resultados de las 84 fiolas de 100 mL verificadas.

Volumen (mL)	100
--------------	-----

Codigo/ Datos	Volumen Real	Incertidumbre Estandar (u)
FLAB 001	99,96	0,026
FLAB 002	99,96	0,015
FLAB 003	99,86	0,014
FLAB 004	100,10	0,031
FLAB 005	99,95	0,020
FLAB 006	99,98	0,014
FLAB 007	100,05	0,017
FLAB 008	99,90	0,032
FLAB 009	100,01	0,023
FLAB 010	99,94	0,028
FLAB 011	99,95	0,025
FLAB 012	100,06	0,025
FLAB 013	99,95	0,021
FLAB 014	100,00	0,024
FLAB 015	99,89	0,025
FLAB 016	100,04	0,025
FLAB 017	99,93	0,014
FLAB 018	99,89	0,024
FLAB 019	99,97	0,018
FLAB 020	99,88	0,027
FLAB 021	100,04	0,035
FLAB 022	99,96	0,041
FLAB 023	99,97	0,014
FLAB 024	100,07	0,018
FLAB 025	100,08	0,042
FLAB 026	100,00	0,069
FLAB 027	100,07	0,048
FLAB 028	100,06	0,042
FLAB 029	99,90	0,034
FLAB 030	99,90	0,026
FLAB 031	100,06	0,038
FLAB 032	100,02	0,026
FLAB 033	100,00	0,024
FLAB 034	99,91	0,023
FLAB 035	100,10	0,025
FLAB 036	99,87	0,080
FLAB 037	100,08	0,040
FLAB 038	99,96	0,016
FLAB 039	100,10	0,058
FLAB 040	100,12	0,046
FLAB 041	100,04	0,045
FLAB 042	99,92	0,022

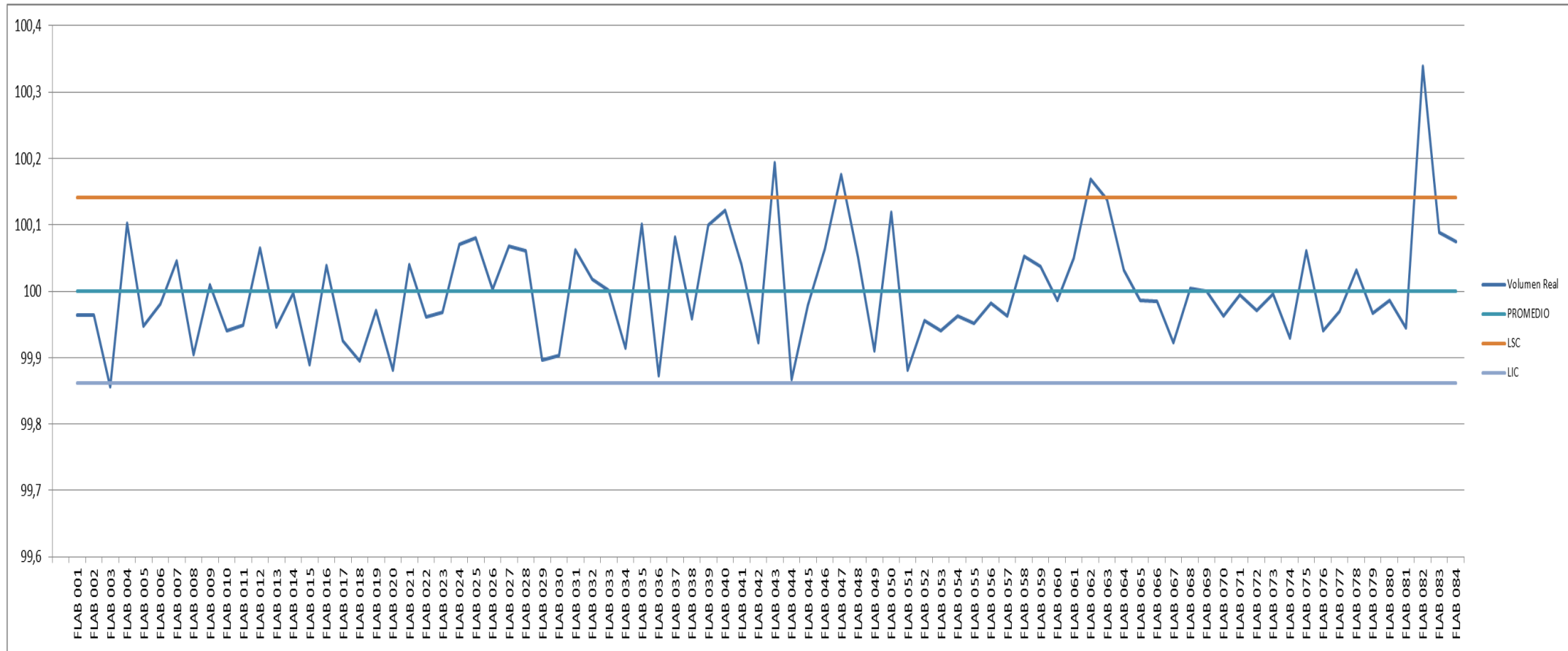
FLAB 043	100,19	0,052
FLAB 044	99,87	0,038
FLAB 045	99,98	0,017
FLAB 046	100,06	0,028
FLAB 047	100,18	0,043
FLAB 048	100,05	0,022
FLAB 049	99,91	0,027
FLAB 050	100,12	0,025
FLAB 051	99,88	0,018
FLAB 052	99,96	0,026
FLAB 053	99,94	0,030
FLAB 054	99,96	0,025
FLAB 055	99,95	0,013
FLAB 056	99,98	0,018
FLAB 057	99,96	0,027
FLAB 058	100,05	0,026
FLAB 059	100,04	0,015
FLAB 060	99,99	0,031
FLAB 061	100,05	0,019
FLAB 062	100,17	0,032
FLAB 063	100,14	0,052
FLAB 064	100,03	0,021
FLAB 065	99,99	0,039
FLAB 066	99,99	0,021
FLAB 067	99,92	0,026
FLAB 068	100,00	0,017
FLAB 069	100,00	0,031
FLAB 070	99,96	0,046
FLAB 071	99,99	0,023
FLAB 072	99,97	0,025
FLAB 073	100,00	0,057
FLAB 074	99,93	0,015
FLAB 075	100,06	0,058
FLAB 076	99,94	0,026
FLAB 077	99,97	0,049
FLAB 078	100,03	0,064
FLAB 079	99,97	0,062
FLAB 080	99,99	0,019
FLAB 081	99,94	0,070
FLAB 082	100,34	0,046
FLAB 083	100,09	0,033
FLAB 084	100,08	0,021

Σ

Incertidumbre Fiolas 100 mL

promedio

Anexo 25. Grafica de control con respecto al volumen de las fiolas de 100 mL.



Anexo 26. Verificación de fiola N° 002 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA AM-002	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,000030 ² +0,0000000014*R ²)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	338,10	24,5	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,1 dentro de lo permitido				
2	338,16	24,6					
3	338,08	24,5					
		total repeticiones		3			
		s		0,0416 g			
		δM_{rep}		0,02404 g			
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g			$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	89,27	338,12	248,85	inicial	24,5	0 dentro de lo permitido	
M_2	89,42	338,07	248,65	final	24,5		
V_2	249,805	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00294						
μb_2	0,00294						
δM_{rep}	0,02404						
μM_1	0,02422						
μM_2	0,02422						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00010	9,4701E-09					
$\mu M_2/M_2$	0,00010	9,48511E-09					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50468E-08					
Σ		3,4402E-08					
μV_2	0,0463						
UV_2	0,0927	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,81	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,093	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 27. Verificación de fiola N° 013 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm k$	0,01	ml				
	μV_1	0,005	ml		FIOLA		
					AM-013		
Balanza utilizada	$U \pm k$	$RCUAD(0,000030^2 + 0,00000000014 \cdot R^2)g$					
		2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	340,82	24,6	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$				
2	340,92	24,5					
3	340,89	24,6			0,1	dentro de lo permitido	
			total repeticiones		3		
			s		0,0513	g	
			δM_{rep}		0,02963	g	
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C	$\Delta \text{ temp}$		
M_1	91,9	340,82	248,92	inicial	24,6	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	91,99	340,73	248,74	final	24,6	0	dentro de lo permitido
V_2	249,825	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00295						
μb_2	0,00294						
δM_{rep}	0,02963						
μM_1	0,02977						
μM_2	0,02977						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00012	1,43066E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00012	1,43271E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50359E-08					
Σ		4,40696E-08					
μV_2	0,0524						
UV_2	0,1049	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,83	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,105	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura $K=2$ para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 28. Verificación de fiola N° 022 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA	
						AM-022	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,000030^2+0,00000000014*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	334,44	24,6	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$				
2	334,45	24,5					
3	334,50	24,5					
			0,1	dentro de lo permitido			
			total repeticiones		3		
			s		0,0321 g		
			δM_{rep}		0,01856 g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g	°C		$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	85,53	334,53	249	inicial	24,6	0 dentro de lo permitido	
M_2	85,58	334,4	248,82	final	24,6		
V_2	249,825	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00295						
μb_2	0,00294						
δM_{rep}	0,01856						
μM_1	0,01879						
μM_2	0,01879						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00008	5,69548E-09					
$\mu M_2/M_2$	0,00008	5,70352E-09					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50262E-08					
Σ		2,68252E-08					
μV_2	0,0409						
UV_2	0,0818	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,83	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,082	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 29. Verificación de fiola N° 025 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm k$	0,01 2	ml				
	μV_1	0,005	ml		FIOLA		
					AM-025		
Balanza utilizada	$U \pm k$	$RCUAD(0,000030^2 + 0,00000000014 \cdot R^2)g$ 2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	338,41	23,8	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,1 dentro de lo permitido				
2	338,40	23,8					
3	338,48	23,9					
			total repeticiones		3		
			s		0,0436	g	
			δM_{rep}		0,02517	g	
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C	$\Delta \text{ temp}$		
M_1	89,47	338,45	248,98	inicial	24	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	89,59	338,23	248,64	final	23,8	-0,2	dentro de lo permitido
V_2	249,665	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00295						
μb_2	0,00294						
δM_{rep}	0,02517						
μM_1	0,02534						
μM_2	0,02534						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00010	1,03565E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00010	1,03845E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,5048E-08					
Σ		3,6189E-08					
μV_2	0,0475						
UV_2	0,0950	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,66	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,095	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 30. Verificación de fiola N° 032 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA AM-032	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,000030^2+0,00000000014*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	332,67	23,8	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,1 dentro de lo permitido				
2	332,72	23,9					
3	332,76	23,9					
			total repeticiones	3			
			s	0,0451	g		
			δM_{rep}	0,02603	g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g			$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	83,71	332,79	249,08	inicial	23,9	-0,1 dentro de lo permitido	
M_2	83,76	332,82	249,06	final	23,8		
V_2	249,986	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00295						
μb_2	0,00295						
δM_{rep}	0,02603						
μM_1	0,02620						
μM_2	0,02620						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00011	1,10647E-08					
$\mu M_2/M_2$	0,00011	1,10665E-08					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,49973E-08					
Σ		3,75285E-08					
μV_2	0,0484						
UV_2	0,0969	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,99	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,097	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 31. Verificación de fiola N° 056 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA AM-056	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,000030^2+0,00000000014*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enrace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	338,56	24,9	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,1 dentro de lo permitido				
2	338,62	24,8					
3	338,58	24,8					
			total repeticiones	3			
			s	0,0306	g		
			δM_{rep}	0,01764	g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C		$\Delta \text{ temp}$	
M_1	89,48	338,65	249,17	inicial	24,8	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	89,55	338,62	249,07	final	24,6	-0,2	dentro de lo permitido
V_2	249,906	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00295						
μb_2	0,00295						
δM_{rep}	0,01764						
μM_1	0,01788						
μM_2	0,01788						
2.- Determinación de UV_2							
		X^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00007	5,15101E-09					
$\mu M_2/M_2$	0,00007	5,15503E-09					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,49961E-08					
Σ		2,57021E-08					
μV_2	0,0401						
UV_2	0,0801	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,91	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,080	ml		

Anexo 32. Verificación de fiola N° 059 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA	
						AM-059	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,000030^2+0,00000000014*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	334,74	24,9	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,3 dentro de lo permitido				
2	334,71	24,8					
3	334,67	24,6					
			total repeticiones		3		
			s		0,0351 g		
			δM_{rep}		0,02028 g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C		$\Delta \text{ temp}$	
M_1	85,67	334,65	248,98	inicial	24,8	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	85,8	334,25	248,45	final	24,6	-0,2	dentro de lo permitido
V_2	249,474	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00295						
μb_2	0,00294						
δM_{rep}	0,02028						
μM_1	0,02049						
μM_2	0,02049						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00008	6,7718E-09					
$\mu M_2/M_2$	0,00008	6,80012E-09					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,5071E-08					
Σ		2,90429E-08					
μV_2	0,0425						
UV_2	0,0850	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,47	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,085	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 33. Verificación de fiola N° 064 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2				FIOLA	
	μV_1	0,005	ml			AM-064	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,000030*2+0,00000000014*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enrase							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	334,17	25,4	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0 dentro de lo permitido				
2	334,14	25,4					
3	334,11	25,4					
			total repeticiones	3			
			s	0,0300 g			
			δM_{rep}	0,01732 g			
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C		$\Delta \text{ temp}$	
M_1	85,22	334,04	248,82	inicial	25,4	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	85,28	334,1	248,82	final	25,3	-0,1	dentro de lo permitido
V_2	250,006	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00294						
μb_2	0,00294						
δM_{rep}	0,01732						
μM_1	0,01757						
μM_2	0,01757						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00007	4,98565E-09					
$\mu M_2/M_2$	0,00007	4,98565E-09					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50262E-08					
Σ		2,53975E-08					
μV_2	0,0398						
UV_2	0,0797	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				250,01	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,080	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							
La principal fuente de incertidumbre identificada esta asociada a la balanza empleada por lo que si se desea mejorar este parámetro se debe realizar la calibración con otra balanza que tenga una incertidumbre menor							

Anexo 34. Verificación de fiola N° 071 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA AM-071	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,000030^2+0,00000000014*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	336,98	25,3	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$				
2	336,94	25,1					
3	337,01	25,1			0,2	dentro de lo permitido	
			total repeticiones		3		
			s		0,0351	g	
			δM_{rep}		0,02028	g	
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g			$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	88,16	337,09	248,93	inicial	25,1	0 dentro de lo permitido	
M_2	88,2	337,06	248,86	final	25,1		
V_2	249,936	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00295						
μb_2	0,00294						
δM_{rep}	0,02028						
μM_1	0,02049						
μM_2	0,02049						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00008	6,77446E-09					
$\mu M_2/M_2$	0,00008	6,77819E-09					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50214E-08					
Σ		2,8974E-08					
μV_2	0,0425						
UV_2	0,0851	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,94	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,085	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 35. Verificación de fiola N° 076 de 250 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	250,006	ml				
	$U \pm$	0,01	ml				
	k	2					
	μV_1	0,005	ml			FIOLA AM-076	
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,000030^2+0,00000000014*R^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enlace							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	338,47	25,3	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$ 0,2 dentro de lo permitido				
2	338,41	25,1					
3	338,44	25,1					
			total repeticiones	3			
			s	0,0300	g		
			δM_{rep}	0,01732	g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua	°C		$\Delta \text{ temp}$	
	g	g	g			$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_1	89,58	338,47	248,89	inicial	25,1	0 dentro de lo permitido	
M_2	89,67	338,52	248,85	final	25,1		
V_2	249,966	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00295						
μb_2	0,00294						
δM_{rep}	0,01732						
μM_1	0,01757						
μM_2	0,01757						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00002	3,99981E-10					
$\mu M_1/M_1$	0,00007	4,98292E-09					
$\mu M_2/M_2$	0,00007	4,98448E-09					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,50226E-08					
Σ		2,539E-08					
μV_2	0,0398						
UV_2	0,0797	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				249,97	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,080	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 36. Cuadro resumen de los resultados de las 80 fioles de 250 mL verificadas.

Volumen (mL)	250
--------------	-----

Codigo/ Datos	Volumen Real	Incertidumbre Estandar (u)
FLAB 001	249,76	0,035
FLAB 002	249,81	0,046
FLAB 003	250,04	0,037
FLAB 004	249,89	0,047
FLAB 005	249,99	0,034
FLAB 006	249,68	0,037
FLAB 007	249,81	0,040
FLAB 008	249,80	0,055
FLAB 009	249,87	0,043
FLAB 010	249,98	0,041
FLAB 011	250,19	0,034
FLAB 012	249,95	0,036
FLAB 013	249,83	0,052
FLAB 014	250,00	0,040
FLAB 015	249,98	0,034
FLAB 016	249,89	0,032
FLAB 017	250,07	0,036
FLAB 018	249,95	0,038
FLAB 019	249,95	0,041
FLAB 020	249,77	0,035
FLAB 021	250,03	0,034
FLAB 022	249,83	0,041
FLAB 023	250,00	0,032
FLAB 024	250,01	0,032
FLAB 025	249,66	0,047
FLAB 026	249,93	0,033
FLAB 027	249,92	0,033
FLAB 028	249,98	0,043
FLAB 029	249,98	0,037
FLAB 030	250,14	0,032
FLAB 031	249,85	0,040
FLAB 032	249,99	0,048
FLAB 033	249,86	0,039
FLAB 034	249,92	0,037
FLAB 035	250,65	0,055
FLAB 036	249,98	0,033
FLAB 037	249,91	0,034
FLAB 038	250,02	0,037
FLAB 039	250,02	0,036

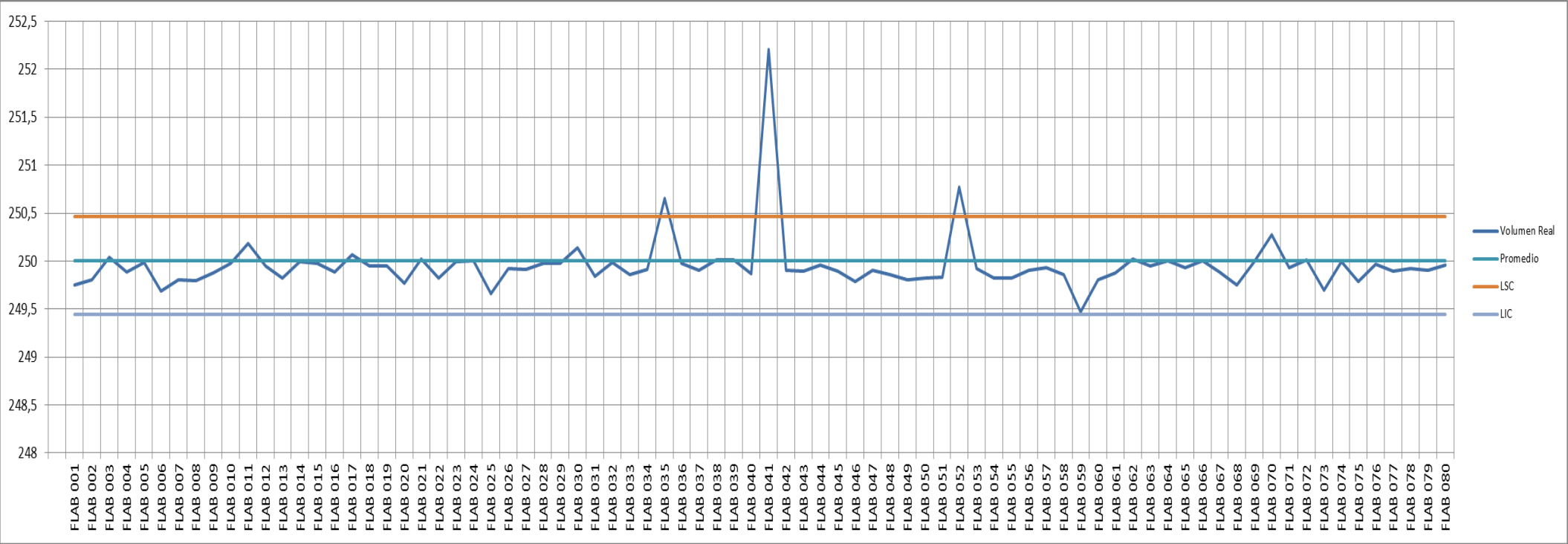
FLAB 040	249,87	0,033
FLAB 041	252,20	0,476
FLAB 042	249,91	0,484
FLAB 043	249,90	0,045
FLAB 044	249,96	0,052
FLAB 045	249,90	0,032
FLAB 046	249,79	0,058
FLAB 047	249,91	0,040
FLAB 048	249,86	0,034
FLAB 049	249,81	0,046
FLAB 050	249,83	0,035
FLAB 051	249,84	0,046
FLAB 052	250,77	0,032
FLAB 053	249,93	0,036
FLAB 054	249,83	0,034
FLAB 055	249,83	0,035
FLAB 056	249,91	0,040
FLAB 057	249,94	0,038
FLAB 058	249,86	0,037
FLAB 059	249,47	0,043
FLAB 060	249,81	0,035
FLAB 061	249,88	0,038
FLAB 062	250,03	0,034
FLAB 063	249,95	0,031
FLAB 064	250,01	0,040
FLAB 065	249,94	0,036
FLAB 066	250,01	0,036
FLAB 067	249,89	0,032
FLAB 068	249,75	0,032
FLAB 069	250,00	0,038
FLAB 070	250,28	0,038
FLAB 071	249,94	0,043
FLAB 072	250,02	0,038
FLAB 073	249,69	0,035
FLAB 074	250,00	0,045
FLAB 075	249,79	0,036
FLAB 076	249,97	0,040
FLAB 077	249,90	0,034
FLAB 078	249,93	0,038
FLAB 079	249,91	0,038
FLAB 080	249,96	0,034

Σ

Incertidumbre Fiolas 250 mL

promedio

Anexo 37. Gráfica de control con respecto al volumen de las fiolas de 250 mL.



Anexo 38. Verificación de pipeta N° 001 de 5 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	5,006	ml				
	$U \pm$	0,015	ml				
	k	2					
	μV_1	0,0075	ml				
					PIPETA		
					AM-001		
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,0000000043^2+0,000000000056^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enrase							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	4,9944	23,1	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$				
2	4,9930	23,3					
3	4,9950	23,3	0,3	dentro de lo permitido			
4	4,9937	23,4					
5	4,9973	23,4					
6	4,9951	23,4	total repeticiones		3		
7	4,9953	23,4	s		0,0077 g		
8	4,9733	23,4	δM_{rep}		0,00445 g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C		$\Delta \text{ temp}$	
M_1	67,246	72,3402	5,0942	inicial	23,1	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	67,3852	72,3807	4,9955	final	23,1	0	dentro de lo permitido
V_2	4,909	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00001						
μb_2	0,00001						
δM_{rep}	0,00445						
μM_1	0,00445						
μM_2	0,00445						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00150	2,24461E-06					
$\mu M_1/M_1$	0,00087	7,64782E-07					
$\mu M_2/M_2$	0,00089	7,95301E-07					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,49466E-08					
Σ		3,81964E-06					
μV_2	0,0096						
UV_2	0,0192	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				4,91	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,019	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 39. Verificación de pipeta N° 002 de 5 mL.

Patrón de volumen según certificado	V_1	5,006	ml				
	$U \pm$	0,015	ml				
	k	2					
	μV_1	0,0075	ml				
					PIPETA		
					AM-002		
Balanza utilizada	$U \pm$	RCUAD(0,0000000043^2+0,000000000056^2)g					
	k	2					
Ensayos							
1. Determinación de la incertidumbre del operador en el enrase							
repeticiones	g	°C	conclusión				
1	4,9746	23,1	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$				
2	4,9977	23,4					
3	4,9925	23,4	0,3	dentro de lo permitido			
4	4,9942	23,4					
5	4,9895	23,4					
6	4,9995	23,4	total repeticiones	3			
7	4,9938	23,4	s	0,0092	g		
8	4,9769	23,4	δM_{rep}	0,00533	g		
2. Determinación de V_2							
	envase seco	envase lleno	masa de agua				
	g	g	g	°C		$\Delta \text{ temp}$	
M_1	68,0771	73,0736	4,9965	inicial	23,1	$\Delta \text{ temp.} < 0.4^\circ\text{C}$	
M_2	66,6605	71,6543	4,9938	final	23,1	0	dentro de lo permitido
V_2	5,003	mL					
Calculo de la incertidumbre							
1.- Determinación de μM_1 y μM_2							
μb_1	0,00001						
μb_2	0,00001						
δM_{rep}	0,00533						
μM_1	0,00533						
μM_2	0,00533						
2.- Determinación de UV_2							
		χ^2					
$\mu V_1/V_1$	0,00150	2,24461E-06					
$\mu M_1/M_1$	0,00107	1,13813E-06					
$\mu M_2/M_2$	0,00107	1,13936E-06					
$\delta M_t/M_2$	0,00012	1,49568E-08					
Σ		4,53706E-06					
μV_2	0,0107						
UV_2	0,0213	ml					
Conclusión:							
El volumen del recipiente calibrado es				5,00	ml		
Tiene un incertidumbre de \pm				0,021	ml		
La incertidumbre se ha calculado con un factor de cobertura K=2 para un nivel de confianza del 95 %							

Anexo 40. Cuadro resumen de los resultados de las 2 pipetas de 5 mL verificadas.

Código/ Datos	Volumen Real	Incertidumbre Estándar (u)
PLAB 001	4,91	0,010
PLAB 002	5,00	0,011
promedio		0,010

Anexo 41. Diagrama de equipos del proceso de concentración de roca fosfórica.

Operación CMMM

